

108,926^a.

Chemische Untersuchung
der wesentlichen
**Bestandtheile des Leucojum vernum
und des Narcissus poeticus.**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Magisters der Pharmacie

verfasst und mit Bewilligung
Einer Hochverordneten medicinischen Facultät
der Kaiserlichen Universität zu Jurjew

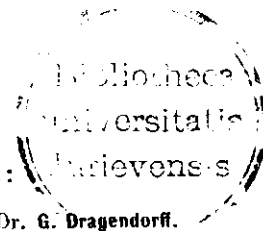
zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

Emil Ehrhardt
aus Livland.

Ordentliche Opponenten:

Magister N. Kromer. — Prof. Dr. R. Kobert. — Prof. Dr. G. Dragendorff.



Jurjew.

Druck von C. Mattiesen.

1893.

Печатано съ разрѣшенія Медицинскаго Факультета Император-
скаго Юрьевскаго Университета.

Юрьевъ, 5 Ноября 1893 г.

№ 871.

Деканъ : С. Васильевъ.

11/11/93

Meinem Bruder

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

Beim Abschluss meines Studiums an der hiesigen Hochschule ergreife ich bei Veröffentlichung dieser Arbeit die Gelegenheit, allen meinen hochverehrten academischen Lehrern für vielfach genossene Anregung und Belehrung meinen tiefempfundenen Dank auszusprechen.

Insbesodere gilt derselbe meinem hochverehrten Chef und Lehrer Herrn Prof. Dr. G. Dragendorff, der mich bei vorliegender Arbeit auf's Liebenswürdigste mit Rath und That unterstützte.

Herrn Prof. Dr. R. Kobert bitte ich auch für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, und für die überaus freundliche Hülfe meinen wärmsten Dank entgegenzunehmen.

Die Heilmittel, die die Menschheit seit den ältesten Zeiten anwendet, stammen hauptsächlich aus dem Pflanzenreiche.

Die activen Principien aus den arzneilich angewandten Drogen zu isoliren, versuchte man bereits Ende des vorigen Jahrhunderts, jedoch bis zum Jahre 1805, wo die erste Pflanzenbase entdeckt wurde, mit geringem Erfolge.

Nicht allein in wissenschaftlicher Hinsicht war die Ermittlung der wirkenden Agentien der Pflanzen nothwendig geworden, sondern es gebot dieses auch, ausser anderen wichtigen Gründen die Erkenntniss, dass die Pflanzen oder deren Theile in ihrer Wirkung, je nach dem Standorte, der Einsammelungszeit und anderen Verhältnissen, variiren. Die wirksamen Principien mussten daher in verschiedener Menge vorliegen. Die medicinische Anwendung war hierdurch erschwert, wenn nicht sogar unmöglich gemacht.

Nach der Isolirung der ersten Pflanzenbase folgte eine ganze Reihe von Entdeckungen dieser Art, die auch noch immer an Umfang zunimmt. Der grosse therapeutische Nutzen, welcher der Medicin hierdurch erwächst, ist allgemein bekannt. Weitere Untersuchungen von Pflanzen und Pflanzentheilen sind daher sehr erwünscht.

Das Thema „Es sollen die wesentlichen Bestandtheile eines oder mehrerer von Amaryllideen oder Liliaceen abstammenden Zwiebelgewächse chemisch ermittelt werden, unter Berücksichtigung der Frage ihrer Identität mit den wirksamen Bestandtheilen der Scilla“, welches für dieses Jahr zur Bewerbung der Kreslawski-Medaille als

Preisfrage gestellt war, regte mich zur Bearbeitung dieser Arbeit an. Aus formellen, von mir unabhängigen Gründen war es mir aber nicht möglich, an der Concurrenz Theil zu nehmen.

Im Jahre 1876 veröffentlichten Husemann und König¹⁾ eine Abhandlung über Herzgifte, in welcher ersterer zum Schluss die Meinung ausspricht, dass, wie in der Scilla, auch aller Wahrscheinlichkeit nach bei den einheimischen Amaryllideen und Liliaceen Herzgifte anzutreffen sind.

Dieses bewog mich verschiedene Zwiebelgewächse genannter Familien (wobei nur immer die Zwiebel selbst benutzt wurde) in erster Linie durch Thierversuche auf ihre Giftigkeit zu prüfen, um dann später, nach Auswahl, zur näheren Untersuchung einiger derselben zu schreiten.

Die hierzu erforderlichen Zwiebeln erhielt ich aus dem hiesigen botanischen Garten, aus welchem sie mir von Herrn Obergärtner C. Bartelsen in liebenswürdigster Weise in reichlicher Quantität überlassen wurden.

Ich sage hierfür auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

Auf Anrathen Prof. Dr. G. Dragendorff's wählte ich mir dann zur näheren Untersuchung die giftig befundenen *Leucojum vernum* und *Narcissus poeticus*.

Die Untersuchung von letzterem beansprucht bei dieser Arbeit doppeltes Interesse, da Gerrard²⁾ 1877 darauf aufmerksam machte, dass sich in *Narcissus Pseudonarcissus* ein Alkaloid vorfindet, dass zu gewissen Jahreszeiten eine differente Wirkung zeigt.

Aus diesem Grunde zog ich auch Zwiebeln von *Narcissus poeticus* aus verschiedenen Jahreszeiten in meine Untersuchung, um sie auf diesen, auch bei ihnen möglicherweise vorkommenden Umstand zu prüfen.

Wünschenswerth erschien es, ausser auf die, die Wirkung bedingenden Bestandtheile der Zwiebeln, auch auf Nebenbestandtheile und namentlich auf ein möglicherweise ähnlich dem Sinistrin der Scilla vorkommendes Kohlenhydrat Acht zu geben.

1) Arch. f. exp. Pathologie und Pharmakologie. Bd. 5, pag. 257 und 288. 1876.

2) Des plantes vénéneuses, Ch. Cornevin pag. 126. Paris 1867.

Bevor ich auf meine Arbeit eingehe, möchte ich noch erwähnen, dass ich das Studium der von mir isolirten Körper wegen der geringen Quantität derselben nach mancher Richtung hin nicht soweit ausdehnen konnte, wie es eigentlich in meiner Absicht lag.

Wenngleich ich verhältnissmässig recht viel Rohmaterial in Arbeit nahm, so war doch die Ausbeute an charakteristischen Bestandtheilen eine recht geringe.

Leucojum vernum L.

Leucojum vernum L., zu deutsch Märzglöckchen, Frühlingsknotenblume, Sommerthürchen, mitunter auch wildes oder grosses Schneeglöckchen, als Gegensatz zum echten Schneeglöckchen = Galanthus nivalis genannt, gehört nach Eichlers natürlichem System zur Familie der Amaryllidaceae, zur Unterfamilie der Amaryllidoideae und zur Gattung der Amaryllideae-Galanthinae.

„Zwiebel eiförmig, weisslich, aus vielen übereinander gelegten Schalen gebildet. Aus ihr entspringen 4—6 breit-linealische, stumpfe, oberseits mit einer seichten Furche, unterseits mit einem vorstehenden Kiele durchzogene Blätter, die neben dem einfachen Schaft am Grunde von einer doppelten weisslichen, 4 seitigen Scheide umgeben sind. Der 4 — 8 Zoll hohe Schaft ist zusammengedrückt-3 eckig und trägt an seinem Ende eine aufrechte, ei-lanzettliche, zahnförmige Blüthenscheide, aus welcher eine einzelne Blume auf einem runden Blüthenstiele herabhängt. Blüthenhülle oberständig, 6 theilig, glockenförmig; Zipfel gleichförmig, an der Spitze verdickt. Die Zipfel sind schneeweiss und unter der stumpfen Spitze mit einem grüngelben Flecken versehen. Zuweilen findet man auch 2, sehr selten 3 Blüthen auf einem Schaft. Staubgefässe gleich. Der Griffel keulenförmig, mit einer pfriemlichen Spitze oder fädlich; Narbe klein, einfach. Kapsel 3 fächerig — 3 klappig, vielsamig. Samen blass gefärbt, mit einer schnabelförmigen Caruncula versehen ¹⁾“.

1) Vollständiges Real-Lexicon der medicinisch-pharmaceutischen Naturgeschichte und Rohwaarenkunde. Winkler, Leipzig. 1840. pag. 912.

Leucojum vernum kommt wild vor in Mittel- und Südeuropa und auch in Nordafrika. Man trifft es in Laubwäldern, in Hainen, an Hecken, auf feuchten Wiesen und als Zierpflanze häufig in Gärten gezogen.

Die Blüthezeit ist März oder April, gleich nach dem Schmelzen des Schnees und es kommt daher als eines der ersten Frühlingsboten zum Vorschein.

Vor Zeiten war die Zwiebel als: *Radix Leucoji bulbosi* s., *Leucoji albi* s., *Narcisso Leucoji officinell*¹⁾.

Das bei den alten Griechen bei Frauenkrankheiten vielfach angewandte *Leucojum* stellt nicht das *Leucojum* L. vor.

Sie unterschieden weiss-, honiggelb-, blau- oder purpurfarben blühendes *Leucojum*. Von diesen war das gelbe zu medicinischen Zwecken bevorzugt. Aller Wahrscheinlichkeit nach meinten die Griechen unter dem Namen *Leucojum* die in Südeuropa vorkommende *Mathiola incana* L. (Leveje) oder den *Cheiranthus Cheiri* L. (Goldlack)²⁾.

Die Zwiebel ist schleimig, mehr fade als bitter und bewirkt, innerlich genommen, Erbrechen. Aeusserlich fand sie früher zum Erweichen und zur Zertheilung von Abscessen Anwendung. Die Blüthen wurden mitunter gegen Seitenstechen angewandt.

Im Südosten Europas sollen die Zwiebeln genossen werden, entweder roh oder zubereitet wie die Kartoffeln. Dem Geschmacke nach sollen sie den Kastanien gleichen³⁾.

Dieses muss jedenfalls nach besonderen Zubereitungen geschehen, da, wie oben erwähnt, die Zwiebel brechenenerregend wirkt und sogar ein Fall von Vergiftung, wenn auch nicht mit tödtlichem Ausgange, mit einer *Leucojum*-Art (*aestivum*) vorliegt⁴⁾.

1) z. B. *Pharmacopoea batavia* Lipsiae, 1824.

2) *Pharmacie bei den alten Culturvölkern*. Berendes. Halle, 1891.

3) *Rosenthal*, *Synopsis plantarum diaphoricarum*. Erlangen, 1862.

4) *Deutsche Klinik*, 1856, 33, oder *Buchners N. Repert. d. Pharmacie*. Bd. VI, pag. 40, 1857. Es waren von 6 Personen Speisen genossen, die im Versen mit *Leucojum aestivum* zubereitet waren. Die Vergiftungssymptome, die sich in Übelkeit, Erbrechen, Kopfschmerzen und Schwindel äusserten, traten bei einer Person sehr stark auf, während die übrigen 5 weniger darunter zu leiden hatten.

Untersuchung des *Leucojum vernum*.

Die zu folgender Arbeit benutzten *Leucojum vernum*-Zwiebeln bezog ich Mitte October vorigen Jahres aus der Samenhandlung und Handelsgärtnerei Otto Mann in Leipzig - Eutritzsch.

Bei der Vorprüfung des verarbeiteten Materials hielt ich mich an Dragendorff's „Die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen“¹⁾.

50,0 grm. bei 30° C. getrockneter, höchst fein gepulverter Zwiebeln wurden successive mit der 10 fachen Menge, bei 40° C. siedenden Petroläthers, rectificirten Aethers, absoluten Alcohols, Wassers etc. unter genauer Beobachtung der erforderlichen Cautelen, macerirt. Die einzelnen Auszüge prüfte ich dann eingehend.

Mein Hauptaugenmerk legte ich auf die Ermittlung von Alkaloiden, Glykosiden und Bitterstoffen, also der Hauptträger der physiologischen Wirkungen, und ausserdem noch auf in Wasser lösliche Kohlenhydrate.

Der Petroläther-, wie auch der Aetherauszug hinterliess einen vorzugsweise aus Fett bestehenden Rückstand.

Der Alkoholauszug gab einen amorphen hellgelben sehr schwach bitteren Rückstand. Von schwefelsäurehaltigem Wasser wurde dieser zum Theil gelöst, und gab dann mit den meisten Alkaloidgruppenreagentien Niederschläge.

Mich auf letzteres stützend, unterwarf ich die schwefelsaure Lösung des Alkoholrückstandes nach Dragendorff's „Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften“²⁾, Ausschüttelungen mit Petroläther, Benzin und Chloroform in angegebener Reihenfolge. Zuerst führte ich die Ausschüttelungen in saurer und dann in alkalischer Lösung aus. Bei der letzteren erhielt ich aus der Chloroformausschüttelung nach dem Abdunsten desselben einen krystallinischen Körper, welcher Alkaloidreactionen gab.

Hiermit war in erster Linie der Fingerzeig gegeben, dass in der Zwiebel ein alkaloidscher Körper vorliegt.

In Weiterem konnte ich mich nun an die Isolirung einer grösseren Menge dieses Körpers machen.

1) Göttingen, 1882.

2) Göttingen, 1888. 3. Auflage pag. 117.

Nach der Untersuchung des Alkoholauszuges folgte die des Wasserauszuges. Aus einem Theile desselben fällte ich durch Zusatz des doppelten Volumens absoluten Alkohols den Schleim heraus. Nachdem dann letzterer abfiltrirt und die Flüssigkeit auf ein geringes Volumen bei gelinder Temperatur abgedampft war, fügte ich das 4fache Volumen absoluten Alkohols hinzu. Es entstand hierbei ein weisser pulveriger Niederschlag, der sich in warmem Wasser wieder löste und durch basisches Bleiacetat nicht gefällt wurde. Mit Jod gab er keine Färbung. Baryhydrat fällte die wässrige Lösung. Alkalische Kupferlösung wurde zunächst nicht reducirt, wohl aber nach ganz geringem Erwärmen mit verdünnten Säuren.

Diese Eigenschaften machten ein Kohlenhydrat wahrscheinlich. Näheres über dasselbe soll im Verlaufe der Arbeit erörtert werden.

Da die Zwiebeln viel Schleim enthalten und dieser die wirksamen Bestandtheile verunreinigen würde, falls er in Lösung geht, so wurden die Zwiebeln in feine Scheiben geschnitten und bei 30° C., getrocknet.

Die Feuchtigkeit der Zwiebel betrug c. 75%.

Die Extraction wurde mit starkem Alkohol vorgenommen.

Da hierbei der Zwiebelrückstand unwirksam geworden war, so muss man annehmen, dass der Alkohol das wirksame Princip aufgenommen hat. Bei der Extraction mit starkem Alkohol kommt der Vortheil in Betracht, dass auf diese Weise die Möglichkeit vorhanden ist aus den extrahirten Zwiebeln das Kohlenhydrat zu gewinnen.

Bei den Versuchen den durch Alkaloidgruppenreagentien fällbaren Körper auf eine bequeme Art zu isoliren, erwies es sich, dass in der Zwiebel zwei verschiedene Körper vorlagen, die beide durch vorige Reagentien gefällt wurden.

Beide erwiesen sich nach Lassaigne's Probe als N-haltig. Beide lösten sich in Säuren und bildeten mit diesen krystallisirbare Salze.

Darstellung der Alkaloide.

Die fein gepulverten Zwiebeln wurden mit der 5—6fachen Menge 90grad. Alkohols unter häufigem Umschütteln 8 Tage lang macerirt. Dann wurden sie ausgepresst, und zum zweiten Mal in derselben Art aus-

gezogen. Von den vereinigten Auszügen wurde der Alkohol im luftverdünnten Raume abdestillirt, und der abgekühlte Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Wasser aufgenommen. Nachdem das Harz und das Fett abgeschieden waren, wurde mit der aquosen Flüssigkeit, um die letzten Spuren von fettartigen Körpern zu entfernen, ein mehrmaliges Ausschütteln mit Petroläther vorgenommen.

Die nochmals filtrirte Flüssigkeit wurde dann mit Ammoniak stark alkalisch gemacht und bei Seite gestellt.

Im Verlaufe von mehreren Tagen hatte sich ein krystallinischer Körper neben grossen wohlausgebildeten rhombischen Octaedern ausgeschieden.

Diese Ausscheidung enthielt im Wesentlichen das eine Alkaloid, das ich für's erste mit Alkaloid *a* bezeichne.

Das zweite, das ich Alkaloid *b* nenne, wurde aus der noch stark ammoniakalischen Flüssigkeit neben Spuren von Alkaloid *a* durch Chloroform ausgeschüttelt.

Während der ganzen Manipulation war Ammoniak im grossen Ueberschuss vorhanden. Das Alkaloid *b* wurde hierdurch in Lösung erhalten und konnte dann später, wie angegeben, gewonnen werden.

Die Reinigung beider Körper wurde durch Lösen in schwefelsäurehaltigem Wasser und nachheriges Ausfällen mit Soda bewerkstelligt.

Zuerst geschah der Sodazusatz bis zur neutralen oder ganz schwach alkalischen Reaction, dann wurde die Flüssigkeit bis auf ein geringes Volumen abgedampft, wobei sich ein Theil der Extractivstoffe abschied. Nach Entfernung dieser wurde dann mehr Soda zugesetzt; das hierbei abgeschiedene Alkaloid abfiltrirt, und diese Reinigungsoperation mehrmals wiederholt.

Beide Alkaloide wurden auf diese Weise farblos erhalten.

Auf dem Platinblech erhitzt, verbrannten sie ohne Rückstand.

Alkaloid *a* wurde bei der Fällung vollständig, meistens erst nach einiger Zeit, oder durch Umrühren und Reiben der Gefässwandungen, als weisses, sich sofort zu Boden absetzendes krystallinisches Pulver abgeschieden.

Alkaloid *b* schied sich als lockerer, in der Flüssigkeit lange suspendirt bleibender Krystallbrei ab. Unter dem Mikroskop betrachtet, bestand dieser aus Nadeln. Auch hier beschleunigte Umrühren und Reiben der Gefässwandungen die vollständige Fällung.

Zur Trennung beider Alkaloide wurde die ungleiche Löslichkeit in absolutem Alkohol benutzt.

Alkaloid *a* wird von letzterem nur in minimalen Spuren gelöst, Alkaloid *b* dagegen sehr leicht. Es wurde daher das Alkaloid *a* mit ein wenig absolutem Alkohol behandelt, wobei dieser fast alles Alkaloid *b* aufnahm. Nach mehreren derartigen Behandlungen blieb dann das Alkaloid *a* frei von *b* zurück.

Alkaloid *b* wurde in umgekehrter Weise von *a* getrennt. Auf diese Art hatte ich mir die beiden Alkaloide rein dargestellt.

Getrocknet wurden sie im Exsiccator über Aetzkalk und Schwefelsäure.

Die trockene Zwiebel enthält Alkaloid *a* c. 0,23 %, Alkaloid *b* c. 0,01 %.

Ich erhielt daher aus 2½ Kilo getrockneter Zwiebeln, die ungefähr 10 Kilo oder 4000 Zwiebeln entsprachen, nur ganz geringe Mengen von beiden Alkaloiden. Das Alkaloid *b* stand mir namentlich in so geringer Menge zur Verfügung, dass ich von einer eingehenden Bearbeitung desselben absehen musste.

Eigenschaften des Alkaloides *a*.

Aus Alkohol umkrystallisirt, scheint es rhombisch zu krystallisiren. Das Axenbild ist nicht deutlich zu sehen. Auslöschung gerade. Formencombination: $mP \infty, \infty P$, wobei das Makrodoma vorwaltet. Das Makropinakoid ist nur bei wenigen Krystallen, und auch dort nur schwach, ausgebildet.

Durch Alkalien gefällt, bildet es ein weisses krystallinisches Pulver. In reiner Substanz ist es fast geschmacklos, bitter aber in Lösung und in Salzen. Gegen Lösungsmittel ist es sehr widerstandsfähig. Kalter, wie auch kochender Alkohol nimmt sehr wenig, Chloroform und Essigäther nur Spuren, und Aether, Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol gar nichts auf. Ueber 55° C. erhitzt, erleidet es unter Bräunung Zersetzung.

Löslichkeitsbestimmung.

Die Löslichkeitsverhältnisse wurden in der Weise geprüft, dass das fein zerriebene trockene Alkaloid mit dem Lösungsmittel übergossen, 8 Tage lang unter häu-

figem Umschütteln stehen gelassen wurde. Die Temperatur des Raumes, in dem die Bestimmungen vorgenommen wurden, war 19--20° C. Es wurde darauf geachtet, dass das Alkaloid im Lösungsmittel stets im Ueberschuss war. Die gesättigten Lösungen wurden dann schnell in gut schliessende Wägegläsern filtrirt, gewogen und nach dem Verdunsten im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet. Die Quantität des Lösungsmittels zu jedem Versuche schwankte zwischen 12 und 20 grm.

Als Mittel aus zwei gut übereinstimmenden Versuchen konnten dann folgende Lösungsverhältnisse festgestellt werden: Chloroform 1 : 8486, Essigäther 1 : 4888, Alkohol absoluter 1 : 2878, Alkohol 70% 1 : 1646 und Wasser 1 : 3619.

Schmelzpunktsbestimmung.

Die Schmelzpunktsbestimmung wurde im Luftbade in feinen Capillarröhrchen ausgeführt.

Von einem eigentlichen Schmelzpunkte, wobei der tropfbar flüssige Zustand ohne Zersetzung der Substanz eintritt, lässt sich hier nicht reden, da das Alkaloid, bevor es schmilzt, sich zersetzt. Es konnte daher nur die Temperatur angegeben werden, bei der die Zersetzungsproducte ausfliessen.

Die Erhitzung des Luftbades wurde sehr allmählig ausgeführt (2° in der Minute).

Unter Anwendung der T. E. Thorpe'schen Thermometer-Correction¹⁾ wurde dann als Mittel von 6 Bestimmungen, die Temperatur, bei welcher sich Schwärzung einstellt zu 152° C. und die, bei der die Zersetzungsproducte aus dem Capillarröhrchen heraustreten, zu 196° C. berechnet.

Bei schnellem Erhitzen wurden höhere Werthe erhalten.

Verhalten gegen polarisirtes Licht.

In schwefelsaurer Lösung dreht das Alkaloid die Polarisationssebene nach rechts. Die Bestimmung wurde in einem Jellet-Cornu'schen Halbschattenapparate ausgeführt. Die Berechnung des specifischen Drehungsvermögens bei homogenem Natriumlicht geschah nach der Formel: $[\alpha]_D = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot d}$, worin bedeuten:

1) Journal of the Chem. Soc. 37. 160. 1880, auch Phys. chem. Tabellen von Landolt und Börnstein 1883 pag. 66.

2) Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie.

a = beobachteter Ablenkungswinkel in Kreisgraden und Decimalen derselben,

l = Länge der Flüssigkeitssäule in Decimetern,

p = Anzahl Gramme activer Substanz in 100 grm. Lösungsmittel,

d = specifisches Gewicht der Flüssigkeit.

[a] D = Drehungswinkel für Natronlicht.

Um die specifische Drehung des Alkaloides in obiger Salzlösung zu ermitteln, wurden 0,1385 grm. Alkaloid in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, wobei ein ganz minimaler Ueberschuss von Schwefelsäure vorwaltete, bis auf 10 grm. Flüssigkeit verdünnt, und diese der Polarisation unterworfen. Die Ablenkung des polarisirten Lichtstrahles war in einem 1 Decimeter langen Rohre im Mittel von 20 Ablesungen $1,918^\circ$ nach rechts. Die Temperatur des Raumes war 20°C . Das specifische Gewicht der Flüssigkeit betrug 1,002.

Werden die erhaltenen Werthe in obige Formel eingeführt, so ist für das Alkaloid in 1,385% Lösung als schwefelsaures Salz $[a] D = + 138,207^\circ$. Das Drehungsvermögen nimmt beim Stehen zu. Obige Lösung zeigte nach 24 Stunden polarisirt, eine Ablenkung von $2,251^\circ$ nach rechts. Somit $[a] D = + 162,202^\circ$.

Das reine Alkaloid auf das Drehungsvermögen zu untersuchen, war wegen seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol und anderen Lösungsmitteln nicht wohl ausführbar.

Mit den meisten Alkaloidgruppenreagentien giebt das Alkaloid je nach der Concentration theils Fällungen, theils Trübungen. Durch Phosphormolybdänsäure gelingt der Nachweis noch in einer Verdünnung von 1 : 5000. Der Niederschlag ist amorph und löst sich in Ammoniak mit anhaltender blauer Farbe. Die Blaufärbung, die ja, wie bekannt, auf Reduction der Molybdänsäure beruht, tritt sehr schnell ein, wenn die Flüssigkeit erwärmt wird.

Durch andere Alkaloidgruppenreagentien wird das Alkaloid noch in folgender Verdünnung angezeigt:

Phosphorwolframsäure	. 1 : 800,
Kaliumquecksilberjodid	. 1 : 200,
Kaliumwismuthjodid	. . 1 : 1000,
Kaliumkadmiumjodid	. . 1 : 100,
Kaliumsilbercyanid	. . 1 : 200,
Kaliumkupfercyanür	. . 1 : 1000,
Jodjodkalium	. . . 1 : 1000,
Brombromkalium	. . . 1 : 100.

Wird das Alkaloid mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, so entsteht eine geringe Bräunung, die beim Stehen in Rosafärbung übergeht.

Erdmanns Reagenz giebt beim Erwärmen sofort Rothviolettffärbung. Bei gewöhnlicher Temperatur färbt sich die Mischung anfangs gelblich, dann nach 5—6 Minuten rosa, allmählig in rothviolett übergehend. Nach 5—6 Stunden ist Entfärbung eingetreten.

Frisch bereitetes Frochdes Reagenz löst anfangs farblos, dann allmählig schmutzig blaugrün. Wird die Lösung erwärmt, so wird sie zuerst blassrosa, dann schmutzig blaugrün und nach einigen Stunden röthlich.

Vanadinschwefelsäure färbt sofort prachtvoll blau, mit einem geringen Ton in's Grüne; nach 6—10 Minuten macht diese Färbung einer rothbraunen Platz. Letztere verschwindet nach ungefähr 2 Stunden. Wird die rothbraune Mischung erwärmt, so geht sie in eine mehr röthliche über. Die Reaction mit Vanadinschwefelsäure ist so empfindlich, dass die minimalsten Mengen noch sofort eine Blaufärbung mit den bezeichneten Uebergängen hervorrufen. Mit weiteren Reagentien wurden bis hierzu keine Versuche angestellt.

Dittmar¹⁾ fand, dass Alkaloide, deren Muttersubstanz der Pyridin- resp. der Chinolinreihe angehört, mit einer Chlorjodlösung gewöhnlich gelbe krystallinische Niederschläge geben, die durch Ammoniak und Natronlauge leicht zersetzt werden. Die Chlorjodlösung stellt er sich aus einer Mischung von Jodkalium, Natriumnitrit und Salzsäure dar. Das hier zu untersuchende Alkaloid reagirt auf Chlorjodlösung nicht. Es ist möglich, dass in ihm, ebenso wie im Theobromin und Coffein, kein Pyridinring enthalten ist.

Zusammensetzung und weitere Eigenschaften des Alkaloides.

Die Elementar- und Stickstoffanalysen wurden mit einer Substanz ausgeführt, die monatelang über Aetzkalk und Schwefelsäure aufbewahrt war und die auch bei längerem Erhitzen bei 55° C. keine Feuchtigkeit mehr abgab.

1) Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch. 18., pag. 1012, 1885.

I. Bestimmung des Wasser- und Kohlenstoffs.

Die Verbrennungen geschahen im Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd bei vorgelegter Silberspirale.

I.	0,2105	gram.	Alkaloid gaben:		
	0,457	„	CO ² = 0,124	gram.	C = 58,90 % C.
	0,124	„	H ² O = 0,013	„	H = 6,17 % H.
II.	0,323	gram.	Alkaloid gaben:		
	0,704	„	CO ² = 0,192	gram.	C = 59,44 % C.
	0,191	„	H ² O = 0,021	„	H = 6,50 % H.
III.	0,293	gram.	Alkaloid gaben:		
	0,638	„	CO ² = 0,174	gram.	C = 59,38 % C.
	0,176	„	H ² O = 0,019	„	H = 6,48 % H.
IV.	0,20	gram.	Alkaloid gaben:		
	0,438	„	CO ² = 0,119	gram.	C = 59,50 % C.
	0,116	„	H ² O = 0,012	„	H = 6,00 % H.
im Mittel: 59,30 % C u. 6,28 % H.					

2. Bestimmung des Stickstoffs.

Die Analysen wurden nach der von Arnold¹⁾ modificirten Will-Varrentrap'schen und nach der Kjeldahl'schen Methode ausgeführt. Zur Absorption des entwickelten Ammoniaks wurde bei beiden Methoden $\frac{1}{10}$ N. Schwefelsäure angewandt, deren Ueberschuss durch Titration mit $\frac{1}{10}$ N. Natronlauge ermittelt wurde. Als Indicator diente Lackmus.

Methode Will-Varrentrap.

Zum Will-Varrentrap'schen Verfahren wurde also die von Arnold angegebene Mischung aus 2 Theilen Natronkalk, 1 Theil Natriumhyposulfit und 1 Theil Natriumformiat angewandt.

Einige blinde Versuche ergaben, dass das Gemisch, für sich allein erhitzt, etwas Ammoniak entwickelt. Das Mittel aus diesen Versuchen wurde daher als Correctur angebracht. Es verbrauchten 40,0 gram. des Gemisches 0,5 cem. $\frac{1}{10}$ N. H²SO⁴.

I. 0,2015 gram. Alkaloid verbrauchten 6,3 cem. $\frac{1}{10}$ N. H²SO⁴ = 0,00882 gram. N = 4,37 % N.

1) Ber. d. deutsch. Chem. Gesellschaft. 1885, pag. 806.

Methode Kjeldahl.

II. 0,358 grm. Alkaloid verbrauchten 11 ccm. $\frac{1}{10}$
 N. $\text{H}^2\text{SO}^4 = 0,0154$ grm. N = 4,30 % N.

III. 0,25 grm. Alkaloid verbrauchten 8,1 ccm. $\frac{1}{10}$
 N. $\text{H}^2\text{SO}^4 = 0,01133$ grm. N = 4,53 % N.

Im Mittel: 4,40 % N.

Aus den gefundenen Werthen lässt sich als einfachste Formel $\text{C}^{16}\text{H}^{19}\text{NO}^6$ aufstellen.

Sie verlangt:	Gefunden wurden;
C = 59,71 %	C = 59,24 %
H = 5,91 %	H = 6,28 %
N = 4,35 %	N = 4,40 %
O = 29,90 %	O = 30,08 %

Um die Moleculargrösse zu controliren, wurde die Golddoppelchloridverbindung dargestellt und analysirt. Zu diesem Zwecke wurde einer möglichst neutralen, concentrirten salzsauren wässrigen Lösung des Alkaloides Goldchloridlösung in geringem Ueberschuss hinzugegeben. Der sofort entstandene hellgelbe Niederschlag bestand aus langen vertilzten Nadeln. In Wasser ist er schwer löslich. Er wurde daher mit letzterem so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser fast farblos ablied. Die Verbindung ist sehr lichtempfindlich. Das Auswaschen wie auch das Trocknen wurde daher bei Lichtabschluss ausgeführt. In Aethyl- und Methylalkohol ist sie löslich. 5—6 tågiges Stehenlassen im Exsiccator genügte, um alle Feuchtigkeit aus dem Salze fortzuschaffen.

Bei nachherigem längerem Erhitzen bei 60° C. konnte kein Gewichtsverlust verzeichnet werden.

Bei der Verbrennung gaben:

I. 0,2175 grm. der Verbindung 0,064 grm. oder 29,41 % Au
 II. 0,2195 „ „ 0,065 „ „ 29,61 % „
 III. 0,135 „ „ 0,04 „ „ 29,62 % „
 im Mittel: 29,54 % Au.

Die Golddoppelverbindung $\text{C}^{16}\text{H}^{19}\text{NO}^6\text{HCl} + \text{AuCl}^3$ verlangt 29,71 % Au.

Die nach der C-, H- und N bestimmung aufgestellte Formel drückt somit die wahren Verhältnisse aus.

Die Platindoppelchloridverbindung liess sich wegen ihrer leichten Löslichkeit in Wasser und Alkohol nicht verwerten.

Die beabsichtigte Bestimmung der Moleculargrösse entweder nach der Raoult-van't Hoff'schen Gefrierpunkts- oder nach der Beckmann'schen Siedemethode konnte nicht ausgeführt werden, da in denjenigen Lösungsmitteln, welche zur Ausführung dieser Bestimmungen erforderlich sind, sich das Alkaloid gar nicht oder zu schwer löst.

Wird das Alkaloid mit concentrirter Salpetersäure übergossen, so findet Gas-Entwicklung statt.

Wird die Lösung zur Trockne eingedampft und der rothbraune Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen, so lässt sich in der Flüssigkeit Pikrinsäure durch das starke Färbungsvermögen für Wolle und durch die Cyankaliumreaction nachweisen. Die Flüssigkeit schmeckte ausserdem intensiv bitter. Der trockene Oxydationsrückstand, im Sandbade erhitzt, sublimirt nadelförmige Krystalle, die mit der Form von Benzoesäure übereinstimmen. Die Menge war leider so gering, dass es nicht möglich war das Sublimat näher zu bestimmen, vermuthlich war es Benzoesäure oder eine dieser verwandte Säure.

Das salzsaure Salz des Alkaloides wurde durch Lösen des letzteren in verdünnter Salzsäure erhalten. Es bildet regelmässig strahlenförmig angeordnete Nadeln. In Alkohol und Wasser ist es sehr leicht löslich.

Der Salzsäuregehalt wurde durch Titration mit salpetersaurem Silber nach der Volhard'schen Methode bestimmt. Hierzu diente eine Verbindung, die gegen einen Monat im Exsiccator über Aetzkalk und Schwefelsäure getrocknet war.

Das Salz $C^{16}H^{19}NO^6$ verlangt 10,18% HCl. Gefunden wurden 9,78% HCl.

Wegen Mangel an Salz war es leider nicht möglich, noch eine zweite Bestimmung auszuführen.

Das essigsaure Salz krysalisirt in stark zugespitzten, langen, seideglänzenden Nadeln. Es ist, ebenso wie das salzsaure Salz, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Ich schlage vor, dieses von mir isolirte und im Vorhergehenden beschriebene Alkaloid mit dem Namen „Leucojin“ zu bezeichnen.

Eigenschaften des Alkaloides *b*.

Es stellt wasserhelle, zu Garben vereinigte, oder (nach Fällung mit Alkalicarbonaten) schlecht ausgebildete trübe Nadeln dar. Dem Geschmacke nach ist es stark bitter, mit einem anhaltenden widerlich kratzenden Nachgeschmack. Es ist in absolutem wie auch schwächerem Alkohol leicht, in Chloroform und Essigäther schwer löslich, ganz unlöslich in Petroläther, Aether, Benzol und Amylalkohol. Löslich ist es ausserdem in Ammoniak, Kali- und Natronlauge, welche es aus seinen Verbindungen mit Säuren zuerst fällen, im Ueberschuss aber hinzugesetzt, wieder lösen.

Mit Vanadinschwefelsäure, Froehdes und Erdmanns Reagenz giebt es keine Färbung. Es theilt somit nicht die Farbenreactionen des Leucojins.

Wird das Alkaloid in Schwefelsäure gelöst und hierzu einige Krystalle Kaliumbichromat hinzugefügt und umgerührt, so färbt sich das Gemisch roth-violett, allmählig grün werdend.

Für dieses, leider nur sehr ungenügend charakterisirte Alkaloid, schlage ich den Namen „Leucojitin“ vor.

Physiologische Versuche mit Leucojin und Leucojitin.

Um beide Alkaloide auf ihre Wirkung zu prüfen, wurden einige Thierversuche, und zwar sowohl mit Kaltblütern als auch mit Warmblütern angestellt.

Leucojin.

Versuch I. Einem Frosch wurde 1 ccm. einer 1 procentigen wässrigen salzsauren Leucojinlösung subcutan injicirt. Es trat im Verlaufe von 1—2 Stunden keine Veränderung ein, worauf noch ein ccm. dem Thiere injicirt wurde. Auch die zweite Injection blieb ohne bemerkbare Einwirkung. Der Frosch war während der ganzen Zeit ganz munter, genau ebenso wie vor der Injection.

Versuch II. Bei 2 Fröschen wurde das Herz freigelegt und dann auf dieses bei einem 3 Tropfen, bei dem anderen 6 Tropfen obiger 1 % Lösung aufgeträufelt. Die Herzthätigkeit wurde bei beiden Thieren nicht beeinflusst.

Versuch III. 0,3 grm. Leucojin wurden in salzsaurer Lösung einer kleineren Katze direkt ins Blut injicirt.

Trotzdem das Thier nach der Einführung der Substanz längere Zeit, und später noch mehrere Tage beobachtet wurde, war doch keine Veränderung an ihm zu bemerken.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das Leucojin, selbst bei directer Einspritzung ins Blut, in mässigen Dosen keine giftig wirkenden Eigenschaften besitzt.

Leucojitin.

Versuch I. Einem Frosch wurde wie bei Leucojin, 1 ccm. einer 1% salzsauren Leucojitinlösung subcutan injicirt. Gleich darauf sperrte das Thier das Maul auf und machte die Bewegung, als ob es nach Luft schnappen wollte. Dieses dauerte e. 10 Minuten. Hierauf streckte es die Beine von sich und blieb so liegen. Auf den Rücken gekehrt, ertrug es die Rückenlage, die erst nach einer Stunde mit grosser Anstrengung verändert wurde. Der Herzschlag war während der ganzen Zeit nicht abnorm. Mit ausgestreckten Beinen lag dann das Thier noch 6—7 Stunden, nach welcher Zeit es sich wieder zu erholen anfang. Am anderen Tage war es vollständig normal.

Versuch II ergab, dass mit Fröschen, denen 5—6 Tropfen voriger 1% Lösung direkt aufs blossgelegte Herz aufgeträufelt wurden, keine bemerkbare Veränderung vorging.

Versuch III. Bei diesem ist zu bedauern, dass nur noch 2 1/2 ccm. der bereits erwähnten Lösung zur Verfügung standen. Dieselben wurden einer kleineren Katze intravenös injicirt. Eine Störung im Befinden war weder gleich, noch nach längerer Zeit zu constatiren.

Falls hier die Quantität der Substanz eine grössere gewesen wäre, so wäre in Anbetracht des ersten Versuches wohl eine Wirkung zu erwarten gewesen.

Bevor ich auf das Kohlenhydrat von Leucojum vernum eingehe, möchte ich noch erwähnen, dass der von den Alkaloiden befreite Zwiebelauszug schwach brecheneregend wirkte.

Die Versuche aus ihm, durch Blei, Tannin, Thierkohle etc. einen charakteristischen Körper abzuscheiden, waren von keinem Resultat begleitet.

In der Zwiebel lässt sich, ausser dem gleich zu besprechenden Kohlenhydrat durch Jod noch Stärke nachweisen.

Darstellung des Kohlenhydrates.

Das bei der Extraction mit 90° Alkohol hinterbliebene Zwiebelpulver wurde mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, und 12 Stunden stehen gelassen. Um den hierbei in Lösung gegangenen Schleim zu fällen und weitere Auflösung desselben zu verhindern, wurde basisch essigsaures Blei hinzugefügt. Die Pflanzensäuren wie auch die freigewordene Essigsäure wurden mit Kalilauge abgestumpft und der völlig neutrale Brei dann innerhalb 6–7 Stunden auf dem Dampfbade erhitzt. Hierauf wurde ausgepresst, und der Rückstand zum 2. Mal ausgezogen. Der Bleiessigzusatz und die Neutralisation konnten hierbei fortfallen. Die vereinigten Flüssigkeiten wurden, falls auf Zusatz von Bleiessig noch ein Niederschlag entstand, mit diesem im geringen Ueberschuss versetzt, das entstandene Praecipitat abstehen gelassen und dann filtrirt. Das überschüssige Blei wurde durch Hineinleiten von H^2S -Gas herausgefällt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde dann mit Kalilauge neutralisirt, bis zur Hälfte bei niedriger Temperatur abgedampft, nach Möglichkeit durch Hineinleiten von Luft das Schwefelwasserstoffgas verdrängt, dann die wiederum filtrirte Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen 90 grad. Alkohols versetzt und einige Tage in die Kälte gestellt.

Entfärbung war hier nicht erforderlich, weil die vorhergegangene Alkoholextraction die vorhandenen Farbstoffe aufgenommen hatte.

Das pulverig abgeschiedene Kohlenhydrat wurde abfiltrirt, vom anhaftenden Alkohol durch gelindes Trocknen befreit, in warmem Wasser gelöst und wieder mit Alkohol gefällt. Trotzdem letztere Manipulation 4–5 mal wiederholt wurde, enthielt das Präparat doch immer noch 0,8 % Asche, die durch Auflösen des Kohlenhydrates in Wasser und Füllen mit Alkohol nur immer um einige 100stel % verringert wurde.

Durch Fällung der wässrigen Lösung mit concentrirter Barythydratlösung, Auswaschen letzterer Verbindung mit kaltem Wasser und Zerlegen mit CO^2 , wurde der Aschengehalt bis auf 0,301% herabgedrückt. Diese Reinigungsmethode war leider mit grossem Verlust verknüpft, und zwar deshalb, weil die entstandene Baryumverbindung theils in Lösung blieb, theils vom Waschwasser gelöst wurde. Bei letzterer Reinigung wurde das

in Lösung gegangene kohlensaure Baryum durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, und der Ueberschuss letzterer durch frisch gefälltes Bleihydroxyd gebunden. Das in Lösung gegangene Blei wurde durch Schwefelwasserstoff entfernt, und dann wie vorher, die vom Schwefelblei und Schwefelwasserstoffgas befreite Flüssigkeit mit Alkohol versetzt und in die Kälte gestellt. Das herausgefallene Kohlenhydrat wurde gesammelt und über Schwefelsäure getrocknet.

Das so gereinigte Präparat hinterliess 0,3 % unverbrennlichen Rückstand, der vornehmlich aus Kalk bestand. Vollständig die Asche zu entfernen, wäre mit einem zu grossen Verlust an Kohlenhydrat verbunden gewesen, was mir ein weiterer Versuch mit einer kleinen Menge, bei dem ich den unverbrennlichen Theil bis auf $\frac{1}{10}$ % brachte, bewies. Ich unterliess deshalb die weitere Reinigung und stellte meine Untersuchungen mit einem 0,3 % Asche führenden Präparat an.

Die Ausbeute betrug ungefähr 4 % der trockenen Zwiebel. Ich glaube, dass sie eine grössere gewesen wäre, wenn ich von Hause aus die Natur des Kohlenhydrats gekannt und dem entsprechend zur Darstellung einen anderen Weg eingeschlagen hätte. A priori nahm ich aber an, dass entweder Sinistrin, oder ein diesem nahestehendes Kohlenhydrat vorliegt und ich passte daher die Darstellungsweise der üblichen für diese Kohlenhydrate an.

Eigenschaften des Kohlenhydrates.

Völlig weisses, stärkeähnliches, geschmack- und geruchloses Pulver, oder hornartige Masse, letzteres dann, wenn beim Eintrocknen Alkohol oder Aether nicht zugegen ist. Frisch gefällt ist es lichtbrechend, und besteht aus mikroskopischen rundlichen Körnern.

In kaltem Wasser sehr schwer löslich, in warmem von 50—60° C. leicht, dabei keinen Kleister bildend. In absolutem Alkohol und Aether ist es völlig unlöslich. Wasserhaltiger Alkohol nimmt proportional dem Wassergehalt geringe Mengen auf. Von Glycerin wird es bei gelindem Erwärmen leicht gelöst, aus der erkalteten Lösung scheidet es sich sehr langsam ab. In kaltem Eisessig ist es wenig löslich, in erwärmtem sehr leicht. Die Gegenwart von leicht löslichen Salzen wie Jodkalium,

Bromkalium, salpetrigsaures Kali, Chlorammonium und anderen, macht es in Wasser bedeutend leichter löslich. Kali und Natronlauge lösen es, aus diesen Lösungen ist es durch Säuren unverändert fällbar. Löslich ist es ferner, ohne vorher aufzuquellen, in Kupferoxydammoniak und in Nickeloxydulammoniak.

Beim Erkalten einer heissgesättigten wässrigen Lösung scheidet sich zuerst nur ein Theil aus, indem eine übersättigte Lösung entsteht. Allmählig fällt dann fast der letzte Rest, namentlich in der Kälte, heraus. Jod bringt keine Färbung hervor. Alkalische Kupferlösung wird weder in der Kälte noch beim Erwärmen reducirt. Die Reduction tritt aber sofort nach dem Erwärmen mit verdünnten Säuren ein, allmählig auch bei längerem Kochen mit Wasser, wobei in beiden Fällen Hydrolyse stattfindet. Aus ammoniakalischer Silberoxydlösung und Goldchloridlösung scheidet es schon in der Kälte das entsprechende Metall ab. Durch neutrales und basisches Bleiacetat wird es in wässriger Lösung nicht gefällt, wohl aber bei Gegenwart von Alkohol. Die Verbindungen, die herausfallen, sind nicht von constanter Zusammensetzung. Durch Calcium-, Baryum- und Strontiumhydrat wird es gefällt; die Fällungen lösen sich aber, wenn die Lösung nicht sehr concentrirt ist, gleich wieder auf. Alkohol liefert auch hier Verbindungen, die keine constante Zusammensetzung zeigen. Die Verbindungen mit Ca Ba und Sr werden durch CO_2 zerlegt. Mit Ausnahme der Edelmetalle werden die meisten Metalloxyd- und Oxydulsalze wie z. B. die des Eisens, Mangans, Kupfers, Quecksilbers etc. durch eine Lösung des Kohlenhydrates nicht gefällt. Die wässrigen Lösungen opalisiren.

Lufttrockenes Kohlenhydrat verliert, bei 110°C . getrocknet, 12–13 % Feuchtigkeit. Es giebt beim Aufbewahren im Exsiccator über H^2SO^4 und Aetzkalk nicht die ganze Feuchtigkeit ab.

Ein gegen 3 Monate so getrocknetes Präparat verlor bei 110°C . noch 2,289 % Wasser und Alkohol. Letzterer wurde durch die Jodoformprobe nachgewiesen, die schon, ohne dass ich erwärmte, ein positives Resultat gab. Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, schwärzt es sich, mit der Zeit, besonders beim Erwärmen scheiden sich humusartige Körper ab. Natrium amalgam wirkt auf eine Lösung des Kohlenhydrates nicht verändernd ein.

Durch vegetabilische Membran diffundirt das Kohlenhydrat.

Eine Lösung des Kohlenhydrats in Wasser wurde zur Untersuchung der Gährungsfähigkeit mit Hefe versetzt, es trat hierbei nach 20—24 Stunden stets Gährung ein. Gegen Diastase, welche Stärke unter gleichen Umständen in Dextrose und Maltose verwandelt und Ptyalin war das Kohlenhydrat nicht völlig indifferent.

Mit Salzsäure von 1,06 spec. Gew. destillirt, giebt das Kohlenhydrat geringe Mengen Furfurol, die quantitativ nicht bestimmt werden konnten.

Die Umwandlung des Kohlenhydrates in Zucker geschieht in der Wärme ausser mit Mineralsäuren auch mit organischen Säuren, wie z. B. mit Essigsäure, Oxalsäure u. s. w.

Für die quantitativen Bestimmungen des hier entstandenen Zuckers wurde in Folgendem als Reductionswerth für 1 ccm verdünnter Fehlingscher alkalischer Kupfersalzlösung 0,005144 grm. Zucker in Rechnung gebracht. Nach Soxhlet¹⁾ reduciren 0,005144 grm. Lävulose 1 ccm. unverdünnter voriger Metallsalzlösung.

Die Hydrolyse des Kohlenhydrates geschieht mit Säuren auch schon auf kaltem Wege, was folgender Versuch zeigt: 0,265 grm. Kohlenhydrat wurden mit 5 ccm. Wasser und 6 Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt; nach 14 Tagen wurde die klar gewordene Flüssigkeit bis auf 22 ccm. verdünnt, und der entstandene Zucker mit Fehling'scher Lösung bestimmt. 5 ccm. letzterer wurden von 3,8 ccm. der Zuckerlösung reducirt. Es waren somit 0,1489 grm. oder 56,18 % Zucker entstanden.

Die Saccharification des Kohlenhydrats geschieht auch unter Druck, beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre. 0,44 grm. Substanz wurden in 44 ccm. warmen Wassers gelöst und in eine starkwandige Glasröhre gefüllt. Das Rohr wurde dann zugeschmolzen und im Soxhlet'schen Ofen bei einer constanten Temperatur von 100° C. 60 Stunden lang erhitzt. Die Flüssigkeit hatte sich hierbei hellgelb gefärbt. Nach dem Erkalten des Rohres wurde es geöffnet und der gebildete Zucker mit Fehling'scher Lösung bestimmt. Zur Reduction von 5 ccm. letzterer Lösung wurden 3,1 ccm. der Zuckersolution verbraucht. Es waren somit 0,36 grm. oder

1) Journ. pr. Chem. (2) 21, pag. 290.

81,88 % Zucker aus dem in Arbeit genommenen Kohlenhydrat entstanden. Gelangt die Flüssigkeit zum Sieden (was mir bei einer versuchs halber angewandten Druckfläche passirte), so beschleunigt dieses die Zuckerbildung.

Zusammensetzung und weitere Eigenschaften des Kohlenhydrates.

Die bei den folgenden Versuchen zur Anwendung gelangte Substanz war bei 110° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Elementaranalysen.

Die Kohlen-Wasserstoffbestimmungen wurden mit vorgelegtem Kupferoxyd im Sauerstoffstrome angeführt.

I. 0,368 grm. Substanz gaben:
 0,594 grm. $\text{CO}^2 = 0,162$ grm. C = 44,02 % C.
 0,222 „ $\text{H}^2\text{O} = 0,024$ „ H = 6,52 % H.

II. 0,338 grm. Substanz gaben:
 0,5445 grm. $\text{CO}^2 = 0,1485$ grm. C = 43,93 % C.
 0,200 „ $\text{H}^2\text{O} = 0,022$ „ H = 6,5 % H.

III. 0,342 grm. Substanz gaben:
 0,55 grm. $\text{CO}^2 = 0,15$ grm. C = 43,58 % C.
 0,203 „ $\text{H}^2\text{O} = 0,022$ „ H = 6,43 % H.

IV. 0,3405 grm. Substanz gaben:
 0,55 grm. $\text{CO}^2 = 0,15$ grm. C = 44,05 % C.
 0,201 „ $\text{H}^2\text{O} = 0,022$ „ H = 6,46 % H.
 im Mittel 43,96 % C. und 6,47 % H.

Es scheint, dass beim Trocknen bei 110° C. nicht alles Wasser herausgetrieben werden kann, da die gefundenen Werthe sich sehr der Formel $(\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5)^n + \text{H}^2\text{O}$, die 43,63 % C und 6,26 % H verlangt, nähern. Die Formel $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$ würde 44,44 % C und 6,17 % H verlangen. Es kann somit für das Kohlenhydrat die Formel $(\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5)^n + \text{H}^2\text{O}$ aufgestellt werden.

Verhalten gegen polarisirtes Licht.

Das Kohlenhydrat dreht die Polarisationssebene nach links. Die Bestimmungen wurden hier wie auch bei den folgenden, mit dem Jellet-Cornu'schen Halbschattenapparat ausgeführt. Benutzt wurde stets das 1 Decimeter lange Rohr. Die Berechnung geschah nach der auf pag. 16 angegebenen Weise. Als directe Drehung wurde das Mittel von 20 Ablesungen angenommen. Die Temperatur des Raumes betrug 18—20° C.

Zur Anwendung gelangten nur 1—3 procentige Lösungen, da die Opaleszenz, die ihnen eigen, das Polarisiren concentrirter Solutionen nicht gestattete. Zur Bestimmung wurde die Substanz in warmem Wasser gelöst, gleich nach dem Erkalten, dann nach 12 und nach 24 Stunden der Polarisirung unterworfen. Hierbei konnte eine Zu- oder Abnahme der Drehung nicht constatirt werden. Die kleinen Differenzen die sich zeigten, beruhten jedenfalls auf Ablesungsfehler.

Versuch I. 0,292 grm. Substanz wurden in warmem Wasser gelöst, und bis auf 15,0 grm. Flüssigkeit aufgefüllt. Direkte Drehung — $0,58^{\circ}$. Spec. Gew. 1,0065. Procentgehalt 1,94.

$$(a) D = - 29,70^{\circ}.$$

Versuch II. 0,415 grm. Substanz wurden in derselben Weise behandelt. Direkte Drehung — $0,78^{\circ}$. Spec. Gew. 1,0095. Procentgehalt 2,76.

$$(a) D = - 27,99^{\circ}.$$

Versuch III. 0,373 grm. Substanz wurden in warmem Wasser gelöst und bis auf 20,0 grm. Flüssigkeit aufgefüllt. Direkte Drehung — $0,58^{\circ}$. Spec. Gew. 1,008. Procentgehalt 1,86.

$$(a) D = - 30,93^{\circ}.$$

Versuch IV. 0,408 grm. Substanz wurden wie vorher behandelt. Direkte Drehung — $0,61^{\circ}$. Spec. Gew. 1,009. Procentgehalt 2,04.

$$(a) D = - 29,63^{\circ}.$$

Versuch V. 0,301 grm. Substanz wurden in warmem Wasser gelöst und bis auf 16,0 grm. Flüssigkeit aufgefüllt. Direkte Drehung — $0,58^{\circ}$. Spec. Gew. 1,006. Procentgehalt 1,88.

$$(a) D = - 30,66^{\circ}.$$

Es wäre somit das specifische Drehungsvermögen des Kohlenhydrates in Lösungen deren Concentration 3% erreicht, im Mittel von 5 Versuchen für $(a) D = - 29,78^{\circ}$

Darstellung und Eigenschaften des aus dem Kohlenhydrate gebildeten Zuckers.

Die Saccharification des Kohlenhydrates gelang am besten, durch Erhitzen desselben mit der 50 fachen Menge

$\frac{1}{3}$ N. Schwefelsäure. Dieses wurde auf dem Wasserbade in einem Erlenmeyerschen Kolben mit Steigrohr ausgeführt. Nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen war in der Flüssigkeit kein Kohlenhydrat mehr nachzuweisen.

Die Schwefelsäure wurde mit frisch gefälltem Baryumcarbonat abgestumpft. Die geringen Spuren des letzteren, welche in Lösung gegangen waren, mit möglichst geringem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure herausgefällt, und letztere dann an frisch gefälltes Bleicarbonat gebunden. Das gelöste Blei wurde durch Schwefelwasserstoff entfernt, das Schwefelblei abfiltrirt, die Flüssigkeit mit Thierkohle 24 Stunden digerirt, und dann die farblose Zuckerlösung bei $60-70^{\circ}$ C. zum dünnen Syrup eingedampft. Durch Aufbewahren desselben über Schwefelsäure und Aetzkalk, wurde er dann weiter bis zum dicken Syrup abgedunstet. Letzteren zur Krystallisation zu bringen, gelang mir erst beim Schluss dieser Arbeit. Selbst monatelanges Aufbewahren im Exsiccator, oder Verfahren nach Jungfleisch und Lefranche¹⁾ gaben kein positives Resultat. Erst nachdem ich den Zucker durch eine ganz kleine Menge krystallisirter Laevulose geimpft hatte, konnte ich nach längerer Zeit die Abscheidung von Nadelchen bemerken. Nachdem auf diese Weise die Krystallisation eingeleitet war, wurde die hineingelegte Laevulose herausgenommen. Allmählig erstarrte dann der ganze Syrup zu einer Krystallmasse.

Leider war es mir nicht möglich, diesen krystallisirten Zucker in grösserer Menge zu beschaffen, und ich musste daher davon abschen, denselben zu analysiren.

Der Zucker krystallisirt in kugelförmig vereinigten Nadeln. In absolutem Alkohol ist er fast unlöslich. Kochender absoluter Alkohol nimmt geringe Spuren auf. Methylalkohol, verdünnter Alkohol und Wasser lösen ihn leicht. Concentrirte Schwefelsäure schwärzt ihn sofort. Mit Hefe zusammengebracht, vergäht er. Alkalische Kupferlösung wird von ihm kalt langsam, leicht beim Erwärmen reducirt. Reducirt werden ferner die Edelmetallsalze, unter Abscheidung der Metalle. Mit einer Orcinolösung von 1:1000 in concentrirter Salzsäure entsteht beim Erwärmen mit dem Zucker, wie auch mit dem Koh-

1) Compt. rend. 93, pag. 547.

lenhydrate, die für die Hexosen charakteristische Rothfärbung, im Gegensatz zu den Pentosen die eine Violettfärbung geben.

Polarisation des Zuckers.

Den polarisirten Lichtstrahl dreht der Zucker nach links. Die weiteren Bestimmungen wurden mit bis $1\frac{1}{2}$ procentigen Zuckerlösungen ausgeführt. Die Einzelheiten waren dieselben wie früher. Die Temperatur des Raumes betrug 22° C. Die Hydrolyse des Kohlenhydrates wurde solange ausgeführt, bis kein unverändertes Kohlenhydrat erkannt werden konnte.

Versuch I. 0,380 grm. Substanz wurden mit 30 ccm. Wasser und 10 Tropfen verdünnter Salzsäure 20 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit bis auf 35 ccm. aufgefüllt. Polarisirt zeigte sie eine direkte Drehung von $0,78^{\circ}$ nach links. Das spec. Gew. betrug 1,005. Zur Zuckerbestimmung wurde die Flüssigkeit mit Wasser zu gleichen Gewichtstheilen verdünnt. Hiervon verbrauchten 5 ccm. Fehling'scher Lösung 4,5 ccm. zur Reduction. Es waren somit 0,40 grm. oder 105,26 % Zucker aus dem Kohlenhydrat entstanden. Der Zuckergehalt der polarisirten Flüssigkeit betrug 1,14 %.

$$(a) D = -68,07^{\circ}.$$

Versuch II. 0,487 grm. Substanz, 30 ccm. Wasser und 12 Tropfen Salzsäure wurden nach $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen und Erkalten bis 37 ccm. Flüssigkeit aufgefüllt. Direkte Drehung $-0,95^{\circ}$, spec. Gew. 1,0085. Nach dem Verdünnen mit der gleichen Quantität Wasser wurden 3,7 ccm. verbraucht, um 5 ccm. Fehling'scher Lösung zu reduciren. Die ganze Zuckermenge betrug 0,514 grm. oder 105,75 % aus dem in Arbeit genommenen Kohlenhydrat. Der Zuckergehalt der polarisirten Flüssigkeit betrug 1,38 %.

$$(a) D = -68,25 \text{ }^{\circ}.$$

Versuch III. 0,401 grm. Substanz, das Uebrige wie vorher. Auffüllung mit Wasser bis 40 ccm. Direkte Drehung $-0,749^{\circ}$. Specifisches Gewicht 1,003. Zur Reduction von 5 ccm. Fehling'scher Lösung wurden 4,8 ccm. verdünnter Zuckerlösung verbraucht. Zuckermenge

0,428 grm. oder 106,74 % aus dem Kohlenhydrat. Zucker-
gehalt der polarisirten Flüssigkeit 1,07 %.

(a) $D = -69,79^\circ$.

Versuch IV. 0,470 grm. Substanz nach dem Behandeln wie vorher bis auf 39 cem. Flüssigkeit aufgefüllt. Direkte Drehung $-0,851^\circ$. Spec. Gew. 1,007. Zur Reduction von 5 cem. Fehling'scher Lösung wurden 4,1 cem. der verdünnten Zuckerlösung verbraucht. Zucker-
menge somit 0,489 grm. oder 104,04 % aus dem Kohlenhydrat. In der unverdünnten Flüssigkeit 1,25 % Zucker.

(a) $D = -67,60^\circ$.

Aus diesen 4 Versuchen ist für den Zucker in erwähnten Concentrationen (a) D im Mittel zu $-68,42^\circ$ zu berechnen.

Osazon des Zuckers.

2 grm. des Zuckersyrups wurden in Wasser gelöst und zu 50 grm. Fischer'schem Reagenz, bestehend aus 4 grm. salzsaurem Phenylhydrazin, 6 grm. essigsaurem Natron und 40 grm. Wasser, hinzugefügt und hierauf auf dem Wasserbade erwärmt. Sehr bald trat Gelbfärbung der Flüssigkeit ein und gleich darauf auch Abscheidung einer gelb gefärbten Krystallmasse. Nach dem Erwärmen, welches im Ganzen 40 Minuten dauerte, wurde der Krystallbrei abfiltrirt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, zwischen Fliesspapier mehrmals gut abgepresst und dann im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Längeres Erwärmen der Flüssigkeit gab ein unreines, missfarbiges Präparat. Ein ebenso unbrauchbares Präparat wurde aus dem Waschwasser beim Abdunsten desselben erhalten werden.

Unters. Mikroskop gebracht, erwies sich die Krystallmasse aus büschelförmig zusammengestellten Nadeln bestehend. Das Osazon ist in Alkohol und Aceton leicht löslich, schwer dagegen in Aether, Benzol und heissem Wasser.

Nach 14 tägigem Aufbewahren über Schwefelsäure und Aetzkalk verliert es, bei 100° C. getrocknet, noch 2,05% Feuchtigkeit. Mit einer so getrockneten Verbindung wurden auch die folgenden Bestimmungen angestellt.

Das Osazon in alkoholischer Lösung der Polarisation unterworfen, zeigte Linksdrehung.

Schmelzpunkt des Osazons.

Fischers Angabe über den Schmelzpunkt der Osazone berücksichtigend, wurde recht schnelles Erhitzen angewandt. Ausser mit dem zu untersuchenden Osazon, wurden zugleich Parallelversuche mit Laevulosazon, dessen Schmelzpunkt nach Fischer bei 204–205° C. liegt, angestellt. Es ergab sich, dass der Schmelzpunkt beider Osazone, unter gleichen Bedingungen, derselbe ist. Wurde die Temperatur um 9° C. in der Minute gesteigert, so lag der Schmelzpunkt beider Osazone bei 204–205° C.

1. Kohlen-Wasserstoffbestimmung des Osazons.

Die Verbrennung wurde mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome bei vorgelegter Silberspirale ausgeführt.

I. 0,212 grm. Osazon gaben:

0,47 grm. CO_2 = 0,128 grm. C = 60,37 % C.
0,129 „ H_2O = 0,014 „ H = 6,60 % H.

II. 0,31 grm. Osazon gaben:

0,684 grm. CO_2 = 0,186 grm. C = 60,00 % C.
0,179 „ H_2O = 0,019 „ H = 6,12 % H.
im Mittel = 60,18 % C und 6,36 % H.

2. Stickstoffbestimmung des Osazons nach Kjeldahl.

0,251 grm. Osazon verbrauchten 27,6 ccm. $\frac{1}{10}$ NH_4SO_4 d. i. 15,4 % N.

Der Osazon laut der Formel $\text{C}^{18} \text{H}^{22} \text{N}^4 \text{O}^4$

verlangt:	gefunden:
C = 60,33 %	C = 60,18 %
H = 6,14 %	H = 6,36 %
N = 15,64 %	N = 15,40 %
O = 17,87 %	O = 18,05 %

Reduction des Zuckers.

Eine 10 % Zuckerlösung wurde mit 2½ % Natriumamalgam so lange reducirt, bis sie aus Fehling'scher Kupferlösung beim Erwärmen kein Kupferoxydul mehr abschied.

Die Neutralisation des entstandenen Natronhydrats geschah mit verdünnter Schwefelsäure. Nach Beendigung der Reduction wurde die Flüssigkeit concentrirt, in 95° kochenden Alkohol gegossen und schnell filtrirt. Der Alkohol wurde dann abdestillirt, und der Rückstand wiederum in 95° heissen Alkohol hineingetragen. Nach Entfernung des hier, wie vorher zurückgebliebenen Natriumsulfats, wurde die alkoholische Flüssigkeit zum Abdunsten gestellt. Es schieden sich hieraus lange Nadeln, welche häufig zu Garben, Büscheln und Sternen zusammengestellt waren, ab. Nach dem Sammeln derselben wurden sie aus heissem absolutem Alkohol nochmals umkrystallisirt und völlig aschenfrei erhalten.

Der auf diese Weise dargestellte Körper krystallisirt in feinen weissen seidenglänzenden Nadeln. In Wasser, namentlich in heissem, ist er sehr leicht löslich. Kalter Alkohol nimmt wenig, heisser dagegen reichliche Mengen auf. In Aether ist er unlöslich. Der Geschmack ist ein schwach süsser. Der Schmelzpunkt liegt bei 166° C. Der polarisirte Lichtstrahl wird schwach nach links gedreht. Zusatz von Borax bewirkt Rechtsdrehung. Den Ablenkungswinkel zu bestimmen, hatte ich leider zu wenig Material, und ich musste mich daher nur auf die qualitative Untersuchung beschränken.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung des Reductionsproductes.

Die Verbrennung geschah im Sauerstoffstrome mit vorgelegtem Kupferoxyd.

- I. 0,2275 grm. Substanz gaben:
 0,332 „ CO^2 = 0,090 grm. C = 39,55 % C
 0,163 „ H^2O = 0,018 „ H = 7,91 % H.
- II. 0,194 grm. Substanz gaben:
 0,281 „ CO^2 = 0,076 grm. C = 39,17 % C
 0,14 „ H^2O = 0,015 „ H = 7,73 % H.
 im Mittel: 39,36 % C u. 7,82 % H.

Diese procentische Zusammensetzung von C und H stimmt mit der des Mannit, die 39,56 % C und 7,692 % H verlangt, völlig überein.

Das Reductionsprodukt ist somit seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung zufolge, Mannit und zwar möglicherweise links drehender.

Die eben beschriebenen Eigenschaften des Zuckers, die Drehung $-68,42^\circ$, die Eigenschaften des aus demselben dargestellten Osazons, die leichte Reducirbarkeit durch Natriumamalgam und der dabei entstandene Mannit sprechen für das Vorhandensein der Laevulose. Wenngleich auch hier die Drehung $-68,42^\circ$, gegenüber der Laevulose zu niedrig gefunden wurde, so ist dieses darauf zurückzuführen, dass der Zucker in nicht krystallisirter Form zur optischen Prüfung angewandt wurde.

Werfe ich nun zum Schluss einen Rückblick auf die Eigenschaften des von mir aus *Leucojum vernum* isolirten Kohlenhydrates, so finde ich, dass dieselben sich mit denen des Inulins fast völlig decken. Die Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, das mit dem Inulin fast übereinstimmende specifische Drehungsvermögen und andere wesentlichen Eigenschaften lassen jedenfalls an der Verschiedenheit mit Sinistrin, Laevulin, Irisin und Triticin nicht zweifeln.

Ich glaube daher das im Vorhergehenden beschriebene Kohlenhydrat für Inulin, resp. für ein demselben nahe stehendes Kohlenhydrat halten zu können.

Die für das Inulin charakteristischen Sphärokrystalle konnte ich aber nicht erlangen.

Narcissus poeticus L.

Narcissus poeticus L., zu deutsch weisse Narcisse, weisse Sternblume oder Josefsstift, gehört nach Eichlers natürlichem System zur Familie der Amaryllidaceae, zur Unterfamilie der Amaryllidoideae und zur Gattung der Narcissae — Narcissinae. „Es ist ein Zwiebelgewächs mit grundständigen, an der Basis scheidigen, linealisch-riemenförmigen, ganzrandigen, fleischkrautigen, parallel-nervigen Blättern. Der Schaft ist meist einblütig, 2schneidig. Perigonröhre fast cylindrisch, verlängert, mit regelmässigem sechstheiligem, horizontal abstehendem Saume, am Schlunde eine Nebenkron. Letztere schüsselförmig, am Rande gekerbt, viel kürzer als die Saumlappen. Spatha kapuzenförmig. Blüthe mit grüner Röhre, weissem Saum und gelbem, meist scharlachroth gerandetem Krönchen. Blüthe aktinomorph, aus 2—3 gliedrigen Kreisen bestehend. Die 6 ungleich langen Staubgefässe der Perigonröhre eingefügt. Antheren beweglich mit dem Rücken angeheftet, ihre Fächer der ganzen Länge nach aufspringend. Fruchtknoten unterständig. Die Frucht ist eine häutige, 3seitige, 3fächerige, 3klappige, mehrsamige Kapsel. Der Same ist fast kugelig und schwarz.“¹⁾

Narcissus²⁾ poeticus L. ist namentlich im Schweizer Jura, in den Schweizer und Oesterreichischen Alpen, in

1) Die natürlichen Pflanzenfamilien von A. Engler u. K. Prantl, Leipzig und Chr. Luerssen, medicinische pharmaceutische Botanik. Leipzig.

2) Der Gattungsnahme „Narcissus“ stammt nach Plinius nicht nach dem sagenhaften Jüngling aus der griechischen Mythologie, sondern von dem griechischen Worte *ναρξ*. Wegen der betäubenden Wirkung, die die Narcissen und besonders die Blüthen haben sollen, galten sie daher auch bei den Griechen als ein Symbol der Vergänglichkeit und des Todes. Poeticus

Griechenland und in anderen Mittelmeerländern zu Hause. Im mittleren Europa ist sie selten wild, wohl aber überall als Zierpflanze cultivirt und dadurch fast halb wild geworden. Die Blüthezeit ist April und Mai.

Schon bei den Persern finden wir die Narcissen als Heilmittel erwähnt. Weiter lassen sie sich bei den Hebräern, Griechen, Römern u. s. w. bis auf die Jetztzeit verfolgen.

Bei den alten Griechen kamen folgende Narcissen-Arten in Betracht:

- 1) Die weisse Narcisse, *Narcissus poeticus*, L.
- 2) Die gemeine Narcisse, *Narcissus Pseudo-Narcissus* L.
- 3) Die Tazette, *Narcissus Tazetta* L.
- 4) Die späte Narcisse, *Narcissus serotinus* L.

Dioscorides Beschreibung¹⁾ der *νάρκισσος* gilt unzweifelhaft der weissen Narcisse, welche am Helikon in grosser Menge wild vorkommt. Plinius²⁾ erwähnt 2er medicinisch angewandter Narcissen-Arten. Die eine von letzteren ist offenbar auch die weisse Narcisse oder *Narcissus poeticus* L.

Neben der betäubenden Wirkung, die der Narcisse eigen sein soll, ist die brechenerregende schon von Plinius³⁾, Dioscorides⁴⁾, Galen⁵⁾ und anderen erwähnt. Von ihrer Wirkung theilen die Alten noch mit, dass sie Durchfall erzeugt und als Mittel gegen Wunden, Geschwüre und andere Leiden gute Dienste leisten soll.

Die vielen Arten von Narcissen (weit über 100) werden heutzutage, wie auch schon früher, vom medicinischen Standpunct nicht streng auseinandergehalten, da sie ihrer Wirkung nach einander gleich sein sollen. Ich

ist sie benannt, weil sie die im Alterthum allgemein besungene und verherrlichte Narcisse vorstellt. Theophrast^{*)}, Dioscorides^{*)} und andere geben an, dass die Narcisse mitunter auch *πειρίων* wie die Lilie benannt wurde.

- 1) Petri Andreae Mathioli medici sinensis Commentarii etc. 1554.
- 2) H. O. Lenz, Botanik der alten Griechen und Römer. Gotha, 1859.
- 3) Plinius, 21, 5, 12.
- 4) P. A. Mathioli. 1554.
- 5) lib. 8 simpl. medic.

*) H. O. Lenz. Botanik der alten Griechen u. Römer. Gotha 1859.

führe daher in Folgendem nicht nur die Angaben über *Narcissus poeticus* vor, sondern auch Alles, was sich auf die anderen Arten, soviel es hier nöthig erscheint, bezieht.

Der medicinische Gebrauch der Narcessen ist vorzüglich von den Franzosen erweitert worden. Angewandt wurden die Blüthen und die Zwiebeln.

Im Jahr 1815 wies als erster Dufrénoy, ein Arzt in Valenciennes, auf die therapeutische Verwendbarkeit des *Narcissus Pseudo-Narcissus* gegen nervöse Affectionen und namentlich gegen Convulsionen, Epilepsie und Tetanus hin¹⁾. Gute Erfolge gegen Neurosen wollen auch andere Aerzte damit erzielt haben²⁾.

Lejeune³⁾ giebt an, dass *Narcissus Pseudo-Narcissus* auf den Magen und Darmcanal energisch wirkt, und Erbrechen und Laxiren erregt. Orfila's⁴⁾ Versuche mit dem Extracte aus *Narcissus Pseudo-Narcissus* bestätigen dieses, ausserdem traten nach Orfila's Versuchen noch Spuren von Lungenentzündung und Ueberfüllung des Herzens mit Blut ein. In einem Falle konnte er Schwindel an einem Hunde, der eine halbe Unze bekommen hatte und nach 12 Stunden starb, bemerken.

Lejeune⁵⁾ gab das Pulver als Surrogat der *Ipecacuanha*, ferner in der Ruhr und bei gastrischem, gereiztem Zustande, „um den Tonus des Darmcanals zu vermehren.“ Mit Erfolg wandte er es auch bei Wechsel- und Nervenfieber an. Zur Anwendung gelangten stündlich 3—4 gran, bei plethorischen Personen musste diese Dosis erniedrigt werden, da sie bei ihnen schon sehr heftig wirkte.

Bis zur Einführung der *Ipecacuanha* aus Amerika galt die weisse Narcess als eines der gebräuchlichsten Brechmittel; später, nachdem erkannt worden war, dass auch andere *Narcissus*-Arten dieselben Eigenschaften besitzen, gelangten auch *N. odoratus*, *N. Pseudo-Narcissus*, *N. Jonquilla*, *N. Tazetta* und andere zur Anwendung.

1) R. Hagen, *Arzneistoffe und deren Bereitungsweisen*. Leipzig, 1893. pag. 540.

2) Journ. de la société des sciences médic. et natur. de Bruxelles. T. 12.

3) Annal. génér. des scienc. phys. T. V. pag. 331.

4) Toxicol. gén. T. II. P. I. p. 73.

5) Brandt und Ratzeburg, *Abbildung und Beschreibung der in Deutschland wild wachsenden und in Gärten und im Freien ausdauernden Giftgewächse*. Berlin, 1834.

Um Erbrechen hervorzurufen, wurden die pulverisirten Blüthen zu einem Scrupel bis zu 2 Drachmen gegeben. Von der Zwiebel genügte eine geringere Menge.

In einem Bericht über ostindische Drogen erwähnt Holmes¹⁾ der *Narcissus Tazetta* als dort angewandtes Abortivum. Als solches soll auch, noch Morgagni²⁾, in Italien das *Oleum Narcissi coctum* aus *Narcissus Pseudo-Narcissus*, äusserlich angewandt, sehr bekannt sein.

Officinell waren früher: *Radices et Flores Pseudo-Narcissi sen Narcissi majoris vel Bulbocodii*.

Die Blätter und Blüthen von *Narcissus Pseudo-Narcissus* sind zu wiederholten Malen Gegenstand einer chemischen Untersuchung gewesen.

Charpentier³⁾ fand in ihnen: Harz, Schleim, Extractivstoff, Gerbstoff, Gallussäure, salzsauren Kalk und Faser.

Caventou⁴⁾ wies in ihnen nach: harzigen, gelben Farbstoff, extractiven gelben Farbstoff, Gummi und Faser.

Lejeune⁵⁾ vermuthet in ihnen ein morphiüm-ähnliches Alkaloid.

Jourdain⁶⁾, der im Jahre 1840 eine Analyse der ganzen Pflanze unternahm, fand in ihr einen Stoff, der das brechenenerregende Princip repräsentirt, und den er mit dem Namen „Narcitin“ bezeichnete. Letzterer ist nach ihm in der ganzen Pflanze vorhanden, namentlich aber in den Zwiebeln. Von seinen Eigenschaften ist gesagt, dass er weiss und durchscheinend ist, einen schwachen Geruch und Geschmack besitzt, an der Luft zerfliesst und in Wasser, Alkohol und Säuren leicht löslich ist. Jourdain fand das Narcitin auch in anderen *Narcissus*-Arten namentlich in *Narcissus Tazetta* und *Narcissus poeticus*.

100 Theile getrockneter Zwiebeln von *Narcissus Pseudo-Narcissus* enthalten nach ihm folgende Bestand-

1) Pharm. Journal and. Transact. 1890 p. 660, auch Jahresber. der Pharmacie 25 Jahrg. 1890.

2) R. Hagen. Arzneistoffe u. deren Bereitungsweisen. Leipzig 1863, pag. 541.

3) Trommsdorff Journ. 22. 1. 114.

4) Ann. de Chim. et de Phys. IV. 321.

5) Brandt u. Batzeburg siehe vorher.

6) Buchners Repertor. II. Reihe 21. Bd. S. 338, auch Journal de Chimie medicale Juin 1840.

theile: Narcitin 37, Gummi 6, Gerbsäure 24 und Holzsubstanz 28 Theile. Aetherisches Oel und Salze nicht bestimmt.

In den Blüthen konnte Jourdain nur 25 % Narcitin nachweisen. Näheres über seine Untersuchung fehlt leider. Jourdain giebt ferner an, dass er bei Anwendung von Narzissen stets Erbrechen erzielt hat, nie aber eine Abführung.

Gerrard¹⁾ isolirte im Jahre 1877 aus *Narcissus Pseudo-Narcissus* ein Alkaloid, dass sich durch Alkalien fällen liess, im Ueberschuss von Ammoniak und Natronlauge aber wieder in Lösung ging. Es gab Niederschläge mit: Phosphormolybdänsäure, Tannin, Quecksilberjodid-Jodkalium, Platinchlorid und Schwefeleisenchlorid. Er fand es löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Aus keiner dieser Lösungen krystallisirte es, sondern bildete beim Verdunsten eine durchsichtige Masse.

Die Ausbeute an Alkaloid betrug 6 gran aus einem Pfund frischer Zwiebeln. Wegen Mangel an Substanz konnte er das Alkaloid weiter nicht untersuchen.

Ringer²⁾, der die physiologische Wirkung des Alkaloides untersuchte, fand, dass es bei Warmblütern in Dosen von 3—4 gran Speichelfluss, Erbrechen und Durchfall erregt. Ins Auge geträufelt, erweitert es die Pupille.

Bastocki und Huchard³⁾ erwähnen die Wiesen-narzisse (*Narcissus Pseudo-Narcissus*) als ausgesprochenes Emeticum.

Robechek⁴⁾ untersuchte im August dieses Jahres die Zwiebeln von *Narcissus orientalis*⁵⁾. Er fand in ihnen: 52 % Feuchtigkeit, 3 % Asche, 9,5 % Schleim, 3 % (Zucker, Harz, Pectinstoffe, Alkaloid und Glykosid), 7 % Lignin und 16,6 % Cellulose.

Das von ihm aufgefundene Alkaloid und Glykosid isolirte er folgendermaassen: Die frischen Zwiebeln wurden

1) The Pharmaceutical Journal and Transactions Volume VIII, 1877 bis 1878, pag. 214.

2) Ebendasselbst.

3) Therap. Gaz. 1889, p. 414.

4) American Journal of Pharmacy. Vol. 65. Nr. 8, pag. 379.

5) Diese Arbeit bekam ich zu Gesicht, als ich bereits mit dem Abschluss meiner schon viel früher angefangenen Untersuchung von *Narcissus poeticus* beschäftigt war.

mit Alkohol extrahirt, letzterer abdestillirt, mit angesäuertem Wasser der Rückstand aufgenommen, und die filtrirte Flüssigkeit mit einem Gemisch aus Chloroform und Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der Ausschüttelungsflüssigkeit hinterblieb das Glykosid krystallinisch zurück. Es reducirte Fehling'sche Kupferlösung, färbte sich mit Salpetersäure gelb. Er schätzt die Ausbeute auf $\frac{2}{10}\%$.

Das Alkaloid isolirte er, indem er die saure Flüssigkeit, aus der das Glykosid ausgeschüttelt war, alkalisch machte und mit Chloroform ausschüttelte. Auf diese Weise erhielt er, nachdem das Chloroform abdestillirt war, farblose, nadelförmige Krystalle, die auf Platinblech zu einer röhlichen Flüssigkeit schmolzen und allmählig sich vollständig verflüchtigten. Beim Erhitzen mit Natronkalk entwickelten sie Ammoniak. Schwefelsäure färbte das Alkaloid dunkelbraun. In saurer Lösung gab es mit den meisten Alkaloidgruppenreagentien Niederschläge. Robachek glaubt $\frac{1}{50}\%$ Alkaloid gefunden zu haben. Die Ausbeute an Glykosid und Alkaloid aus getrockneten Zwiebeln soll eine geringere sein.

Nach Makhan¹⁾ sind die *Narcissus tazetta* und andere Species des *Narcissus*, ihrer Wirkung dem *Hemodactylus* (*Súrinjan-i-talkh*) gleich. Die Analyse des *Narcissus* gab: ätherisches Extract 0,39, alkoholisches Extract 1,02, Stärke 71,86, wässriges Extract 10,24, Asche 1,9 und Feuchtigkeit 10,75. Das Aetherextract war harzig-fettig. Das Alkoholextract enthielt ein Alkaloid und ein Harz, dem Geschmacke nach war es bitter und scharf. Aepfelsäure war auch zugegen.

Eigene Untersuchungen von *Narcissus poeticus* L.

Als Hauptmaterial benutzte ich Zwiebeln, die ich Mitte December vorigen Jahres aus der Samenhandlung und Handelsgärtnerei Otto Mann in Leipzig-Entritzsch bezogen hatte.

Die kleinen Quantitäten Zwiebeln, die ich mit Berücksichtigung der Jahreszeit in meine Untersuchung

1) *Pharmacographia India, a history of the principal drugs of vegetable origin etc.* London, 1893.

zog, erhielt ich theils auch aus der eben genannten Firma, theils aus der hiesigen Gärtnerei J. Daugull. Die untersuchten Blätter sammelte ich mir von Zwiebeln, die ich im hiesigen botanischen Garten angepflanzt hatte.

Das Folgende gilt von Zwiebeln die ich Mitte December vorigen Jahres von O. Mann bezogen hatte.

Bei der Voruntersuchung hielt ich mich an Dragendorff's „Die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen¹⁾.“ Besonderes Gewicht legte ich auch hier auf das wirksame Princip und etwa vorhandenes Kohlenhydrat.

Der Petrolaether- wie Aetherauszug gab einen fettig-harzigen Rückstand.

Der Auszug mit absolutem Alkohol hinterliess einen intensiv bitteren, braunen extractiven Rückstand, der mit Wasser aufgenommen, Alkaloidreactionen gab. Letztere Lösung wurde successive mit Petrolaether, Benzin und Chloroform zuerst sauer und dann alkalisch ausgeschüttelt, hierbei hinterliess Chloroform aus der alkalischen Ausschüttelung einen Rückstand, der wieder mit Alkaloidgruppenreagentien Niederschläge gab. Aus diesen liess sich auf die Anwesenheit eines Alkaloides schliessen.

Im wässrigen Anzuge liess sich ganz wie bei *Leucojum vernum* ein, in verdünntem Alkohol lösliches, Kohlenhydrat nachweisen.

Aus denselben Gründen wie bei *Leucojum vernum*, wurden die Zwiebeln nicht frisch verarbeitet, sondern getrocknet. Beim Trocknen bei 30° C. verloren die Zwiebeln c. 58 % Feuchtigkeit. Auch hier war das mit Alcohol extrahirte Zwiebelpulver wirkungslos.

Versuche bei der Darstellung führten zum Schluss, dass in den Zwiebeln ein Körper enthalten ist, der Salze bildet und N. enthält, und daher als eine Pflanzenbase angesehen werden konnte. Die Isolirung derselben wurde der gewöhnlichen Darstellungsmethode dieser Körper angepasst. Im Wesentlichen wurde sie daher ganz ebenso wie bei *Leucojum vernum* ausgeführt.

Darstellung des Alkaloides.

Die fein gepulverten Zwiebeln wurden mit der 5—6fachen Menge 90° Alkohols, 2 mal je 8 Tage lang

1) Göttingen 1892.

macerirt, ausgepresst und von den filtrirten Auszügen der Alkohol im luftverdünnten Raume abdestillirt. Der erkaltete Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Wasser aufgenommen, durch Abstellenlassen das Fett und Harz abgeschieden, die nachgebliebenen Spuren mit Petrolaether ausgeschüttelt, und dann die Flüssigkeit filtrirt.

Ein Theil dieser Flüssigkeit wurde nun, der Reihe nach wie vorher mit Petrolaether, Benzin und Chloroform ausgeschüttelt. Es hinterblieb hierbei ganz wie bei der Vorprüfung erst bei der alkalischen Chloroform-Ausschüttelung ein alkaloidischer Rückstand, der, in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, sich mit Soda völlig fällen liess.

Dieser Versuch geschah mit einer grösseren Menge des ZwiebelAuszuges. Es sollte hierdurch die Gewissheit gewonnen werden, dass in der Flüssigkeit nicht etwa Körper vorliegen, die bereits aus saurer Lösung durch Chloroform aufgenommen werden, was bei einer kleinen Menge des Auszuges vielleicht hätte übersehen werden können.

Da, wie oben erwähnt, das durch Chloroform ausgeschüttelte Alkaloid sich durch Soda fällen liess, so wurde die ganze Flüssigkeit mit letzterer alkalisch gemacht, und unter zeitweiligem Umrühren bei Seite gestellt. Nach mehreren Tagen hatte sich das Alkaloid in krystallinischen, dunkel gefärbten Krusten abgeschieden.

Die Reinigung des Alkaloides war eine sehr schwierige. Es durch Umkrystallisiren aus einem indifferenten Lösungsmittel rein zu gewinnen, war wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht wohl ausführbar. Am befriedigendsten gelang die Reinigung, wenn derselbe Weg, wie bei den Alkaloiden aus *Leucojum vernum* eingeschlagen wurde. Zu diesem Zweck wurde das Alkaloid in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, mit Soda die überschüssige Säure abgestumpft, bei gelinder Temperatur die Flüssigkeit eingedampft, die dabei zersetzten Extractivstoffe abfiltrirt, und durch weiteren Zusatz von Soda das Alkaloid gefällt, hierbei riss leider das herausfallende Alkaloid immer einen Theil Extractivstoffe mit sich. Nachdem das Alkaloid durch diese mehrmals wiederholte Manipulation von dem grössten Theil der Verunreinigungen befreit war, wurde es einige Mal mit absolutem Alcohol behandelt, der die fremden Stoffe aufnahm, doch das Alkaloid grösstentheils ungelöst zurückliess. Hierdurch gelang es dann die letzten Spuren von Verunreinigungen fortzuschaffen.

Nach der Reindarstellung wurde das Alkaloid über Schwefelsäure und Aetzkalk getrocknet.

Die Ausbeute an reinem Alkaloid betrug aus 1000 Zwiebeln, entsprechend 3565 grm. trockenen Pulpers, 3,3 grm. = 0,092 %.

Eigenschaften des Alkaloides.

Es ist in Form von das Licht stark doppelbrechender, gerade auslöschender Säulchen ausgebildet. Im convergenten Lichte untersucht, erweist es sich als optisch zweiaxig. Das Krystallsystem ist rhombisch. Die häufigste Formencombination wird vom Prisma (∞P) neben einem Makrodoma ($m \bar{P} \infty$) gebildet, und zwar ist es das vorwaltende Prisma, das den säulenförmigen Habitus der Krystalle bedingt. Zu den genannten Formen tritt noch zuweilen das Makropinakoid ($\infty \bar{P} \infty$) hinzu.

Aus heissem absolutem Alkohol erhält man es häufig in grossen Krystalldrusen. Durch Alkalien gefüllt, bildet es ein weisses krystallinisches Pulver. Fest auf die Zunge gebracht, besitzt es eine ganz geringe Bitterkeit, in Lösung schmeckt es stärker bitter. In Petroläther, Äther und Benzol ist es unlöslich. In Chloroform schwer, in Alkohol, Essigäther und Amylalkohol leichter löslich.

Wird das im Exiccator getrocknete Alkaloid weiter bei 110° C. getrocknet, so ist kein Gewichtsverlust zu verzeichnen.

Charakteristisch für das Alkaloid ist, dass die Salzlösungen nach einigen Tagen Fluorescenz zeigen. Letztere nimmt durchs Stehen an Intensität zu. Versuche wurden mit salz-, schwefel-, salpeter- und essigsaurem Salz angestellt. Es trat nach einigen Tagen bei allen die Fluorescenz noch in einer Verdünnung von mehr als 1:1000 deutlich auf. Auch concentrirtere Lösungen z. B. eine 1 procentige zeigt dieselbe Eigenschaft. Wird die Zwiebel mit Alkohol übergossen, so erscheint nach einigen Tagen gleichfalls Fluorescenz.

In Alkohol konnte eine Fluorescenz mit dem reinen Alkaloid nicht beobachtet werden. Was die Salze anbelangt, so wird die Fluorescenz bei geringem Ueberschuss freier Säure erhöht. Alkalizusatz hebt die Fluorescenz sofort auf, die beim Ansäuren wieder zum Vorschein kommt.

Nach längerem Erhitzen in einem zugeschmolzenen Rohre bei 100°C . tritt die Fluorescenz ebenfalls auf.

Beim Durchgang durch den thierischen Organismus zeigt das Alkaloid sich durch Fluorescenz im Harn wieder an.

Die Löslichkeits-, die Schmelzpunkt- und andere Bestimmungen des Alkaloids, wurden ganz ebenso wie bei *Leucojum vernum* ausgeführt.

Löslichkeit. Im Mittel aus 2 gut übereinstimmenden Versuchen, wobei die Quantität des Lösungsmittels 15–22 grm. betrug, löste sich das Alkaloid in Wasser 1:2978, in Chloroform 1:2713, in Essigäther 1:881, in Amylalkohol 1:791, in absolutem Alkohol 1:677, und in 70 % Alkohol 1:402.

Schmelzpunkt. Diese Bestimmung wurde so ausgeführt, dass die Temperatur immer um $2\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$. in der Minute stieg. Unter Anwendung der Thorpe'schen Correctionsformel schmolz dann das Alkaloid bei 190°C . zu einer röthlich gefärbten Masse.

Verhalten gegen polarisirtes Licht. Der Polarisation unterworfen, erwies sich das Alkaloid als optisch activ.

Es drehte das reine Alkaloid die Polarisationssebene nach links, während das schwefelsaure Salz sie nach rechts dreht.

Beide Bestimmungen wurden in einem 1 Decimeter langem Rohre bei homogenen Natronlicht ausgeführt.

Da das Alkaloid sich in kaltem Alkohol schwer löst, so wurde durch Erwärmen eine 1 procentige Lösung in 70°C Alkohol hergestellt, und nach dem Erkalten polarisirt. Direkte Drehung $-0,528^{\circ}$ Spec. Gew. 0,906.

Das specifische Drehungsvermögen des reinen Alkaloids, in einer 1 procentigen alkoholischen Lösung untersucht, ist somit für (a) $D = -58,27^{\circ}$. Ob das Drehungsvermögen mit der Zeit sich verändert, konnte nicht untersucht werden, da das Alkaloid aus der warm bereiteten Solution bald herauskrystallisirte.

Die Lösung des schwefelsauren Salzes enthielt 1 % vom reinen Alkaloid. Als Lösungsmittel diente Wasser. Direkte Drehung $+0,739^{\circ}$ Spec. Gew. 1,002.

$$(a) D = +73,75^{\circ}.$$

Nach 24 Stunden wurde wieder dieselbe Lösung polarisirt. Es ergab sich, dass das Drehungsvermögen zurückgegangen war. Direkte Drehung $+ 0,558^{\circ}$

(a) $D = + 55,78^{\circ}$.

Durch Alkaloidgruppenreagentien kann das Alkaloid in folgender Verdünnung durch die einzelnen Reagentien, noch nachgewiesen werden.

Phosphormolybdänsäure .	1 : 5000,
Phosphorwolframsäure .	1 : 3500,
Kaliumwismuthjodid . .	1 : 4500,
Kaliumquecksilberjodid .	1 : 600,
Kaliumkadmiumjodid . .	1 : 200,
Kaliumsilbercyanid . .	1 : 1000,
Kaliumkupfercyanid . .	1 : 1000,
Gerbsäure.	1 : 300,
Brombromkalium . . .	1 : 1000,
Jodjodkalium	1 : 1100,
Pikrinsäure	1 : 100,

der hier zuletzt entstehende Niederschlag besteht, unter dem Mikroskop betrachtet, aus grossen unregelmässig strahlig verästelten Nadeln. In verdünnteren Lösungen giebt Pikrinsäure keine Fällung.

Durch Chlorjodlösung entsteht eine grünlich gelbe Milch, die leicht in Lösung geht. Durch Ammoniak wird sie geschwärzt.

Wird das Alkaloid mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, so wird es beim Umrühren blassgrün, allmählig hellbraun. Durch Erwärmen geht letztere Färbung in rothbraun über.

Erdmann's Reagenz färbt es gelb, nach geringem Erwärmen braun. Mit concentrirter Salpetersäure entsteht Gelbfärbung, sehr bald in Rothbraun übergehend. Frohde's Reagenz löst anfangs farblos, dann nach einiger Zeit schmutzig blaugrau. Setzt man zur Lösung in conc. Schwefelsäure einige Kryställchen Kalium bichromat hinzu, so färbt sie sich braun. Mit concentrirter Salpetersäure oxydirt, entsteht Pikrinsäure und vermuthlich Benzoesäure.

Elementaranalysen.

Das Alkaloid, welches hierzu benutzt wurde, war vorher bei 110°C. bis zum constanten Gewicht getrocknet.

I. Kohlen-Wasserstoffbestimmung.

Die Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom bei vorgelegter Silberspirale ausgeführt.

I.	0,205	gramm.	Alkaloid gaben:		
	0,492	„	CO ² = 0,134	gramm.	C = 65,36 % C.
	0,120	„	H ² O = 0,013	„	H = 6,48 % H.
II.	0,2125	gramm.	Alkaloid gaben:		
	0,511	„	CO ² = 0,139	gramm.	C = 65,41 % C.
	0,120	„	H ² O = 0,013	„	H = 6,25 % H.
III.	0,206	gramm.	Alkaloid gaben:		
	0,498	„	CO ² = 0,135	gramm.	C = 65,53 % C.
	0,117	„	H ² O = 0,013	„	H = 6,31 % H.
im Mittel: 65,43 % C u. 6,34 % H.					

2. Stickstoffbestimmung.

Methode Kjeldahl.

I.	0,280	gramm.	Alkaloid	verbrauchten	10,6 ccm. $\frac{1}{10}$
N.	Schwefelsäure = 0,01484 gramm. N = 5,30 % N.				
II.	0,351	gramm.	Alkaloid	verbrauchten	12,9 ccm. $\frac{1}{10}$
N.	Schwefelsäure = 0,01806 gramm. N = 5,14 % N.				

Methode Will-Varrentrap-Arnold.

III.	0,316	gramm.	Alkaloid	verbrauchten	9,3	ccm. $\frac{1}{10}$
N.	Schwefelsäure = 0,01581 gramm. N = 5,00 % N.					
Im Mittel: 5,14 % N.						

Nimmt man das Mittel aus den Analysen, so ist die Formel, die sich daraus aufstellen lässt C¹⁵ H¹⁷ NO⁴.

Sie verlangt:	Gefunden:
C = 65,45 %	C = 65,43 %
H = 6,18 %	H = 6,34 %
N = 5,09 %	N = 5,14 %
O = 23,27 %	O = 23,09 %

Zur Bestimmung der Moleculargrösse wurde die Platinverbindung dargestellt und analysirt. Zur Darstellung derselben wurde das Alkaloid in verdünnter Salzsäure gelöst und ein geringer Ueberschuss von Platinchlorid hinzugefügt. Der entstandene amorphe Niederschlag erwies sich als sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Das Auswaschen konnte daher nicht sehr

lange fortgesetzt werden. Nach c. 14-tägigem Aufbewahren im Exsiccator hatte die Verbindung die ganze Feuchtigkeit abgegeben.

Erhitzen bei 110° C. gab keinen Gewichtsverlust.

Nach dem Verbrennen hinterliessen:

- I. 0,204 grm. der Verbindung 0,041 grm. oder 20,09% Pt.
 II. 0,221 „ „ 0,045 „ oder 20,36% Pt.
 im Mittel : 20,225 % Pt.

Die Platindoppelverbindung $(C^{15}H^{17}NO^4HCl)^2PtCl^4$ verlangt 20,27 % Pt.

Hienach lässt sich erwarten, dass die bei der Elementaranalyse gefundene Formel $C^{15}H^{17}NO^4$ MG = 275, die wahren Verhältnisse ausdrückt.

Die Au-Doppelverbindung, die auch amorph ist, ist noch leichter löslich als die Platinverbindung. Aus Mangel an Alkaloid konnte ich sie mir, da sie grössere Mengen desselben verlangt, nicht in genügender Menge darstellen.

Von einer Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann oder Raoult-van t-Hoff musste ich wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz in den gebräuchlichen Lösungsmitteln absehen.

Als Bezeichnung für das von mir aus *Narcissus poeticus* isolirte Alkaloid wähle ich dieselbe, die Gerard 1877, seinem aus *Narcissus Pseudo-Narcissus* beilegte, nämlich „Narcissin“. Solange nicht die Verschiedenheit dieser beiden Alkaloide bewiesen ist, halte ich diese Benennung für die passendste.

Ausser Narcissin liess sich kein zweites Alkaloid, wie bei *Leucojum vernum*, desgl. kein Glykosid in den Zwiebeln von *Narcissus poeticus* auffinden.

Wie aus den Eigenschaften des Narcissins zu ersehen ist, ist es mit dem Leucojin nicht identisch.

Bevor ich nun auf die physiologischen Versuche mit Narcissin eingehe, möchte ich noch erwähnen, dass bei Katzen, denen ein Infusum aus 0,5 grm. getrockneter *Narcissus poeticus* Zwiebeln eingegeben wurde, stets nach 20—30 Minuten starkes Erbrechen eintrat. Von den getrockneten Blättern musste das 4—5 fache gegeben werden, um dasselbe zu erzielen. Nach dem Erbrechen trat auch stets Durchfall ein.

Physiologische Wirkungen des Narcissins aus *Narcissus poeticus*.

Als Versuchsthiere wurden Frösche und Katzen benutzt. Auf erstere hatte das Narcissin keine bemerkbare Einwirkung. Bei den Versuchen wurde ihnen eine 1 procentige salzsaure Lösung, theils bis 2 cem. subcutan injicirt, theils bis gegen 9 Tropfen aufs freigelegte Herz aufgeträufelt. In beiden Fällen konnte keine Veränderung an den Thieren constatirt werden. Anders aber fielen die Versuche mit Katzen aus.

Versuch I. 0,3 grm. Narcissin wurden als salzsaures Salz in einigen cem. Wasser gelöst und dieses einer ausgewachsenen Katze intravenös injicirt. Losgebunden, erschien das Thier ganz normal, als es aber hierauf in den Käfig gebracht wurde, trat nach 5—8 Minuten ungeheurer Speichelfluss ein, der von steten Brechbewegungen und grosser Unruhe begleitet wurde. Mitunter schrie es wie von Schmerzen gequält.

Das Thier wurde von 1 Uhr Mittags, zu welcher Zeit die Injection ausgeführt wurde, bis 8 Uhr Abends beobachtet. Die vorher genannten Symptome dauerten die ganze Zeit fort, nur lag es am Abend sehr matt darnieder. Erbrochen hatte das Thier während der ganzen Zeit nur einmal. In der Nacht war es verendet.

Die am folgenden Tage ausgeführte Section ergab: Heftige Magendarmentzündung. Der ganze Magen gleicht einer blutigen Fläche, auch der ganze Dünndarm ist stark geröthet und im Anfangstheile des Dickdarms sind zahlreiche Blutaustritte.

Der Harn, der vom vergifteten Thiere gelassen war, fluorescirte, wodurch auf die Gegenwart des Narcissins resp. einer ihm nahestehenden Substanz hingewiesen wurde.

Zur weiteren Untersuchung des Harnes wurden die Salze, Schleimstoffe etc. durch Zusatz des doppelten Volumens absoluten Alkohols herausgefällt, der Niederschlag absitzen gelassen, dann abfiltrirt, von der Flüssigkeit der Alkohol abgedampft, die wässrige Flüssigkeit alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Rückstand von dem Chloroform war krystallinisch und gab, mit schwefelsäurehaltigem Wasser aufgenommen, Alkaloidreactionen.

Es wäre wünschenswerth gewesen, mit der ausgeschüttelten Substanz einen Thierversuch anzustellen, um

zu sehen, ob nicht etwa das Alkaloid beim Durchgang durch den Organismus eine Veränderung erfahren hat. Dieses war jedoch nicht gut möglich, da Frösche, die kleinsten Thiere, die mir zur Verfügung standen, auf Alkaloid wie schon angegeben, nicht reagiren.

Versuch II. Dieser wurde ganz ebenso wie der vorhergehende ausgeführt. Die eintretenden Vergiftungssymptome Speichelfluss, Brechbewegungen, Unruhe, Schmerzáusserungen etc. stimmten mit denen vom ersten Versuche völlig überein.

Um die Vertheilung des Giftes im Organismus zu untersuchen, wurde nach einer Methode verfahren, die im hiesigen pharmakologischen Institute bei Herrn Prof. Dr. R. K o b e r t häufig angewandt worden ist, und die darin besteht, dass nicht der Tod des Thieres abgewartet wird, sondern noch bei Lebzeiten eine Entblutung vorgenommen und eine Auswaschung des gesammten Gefässsystemes ins Werk gesetzt wird, bis aus den eröffneten Venen nur noch farblose Flüssigkeit abfließt. Diese Methode hat den Vorzug, dass sie uns Aufschluss liefert darüber, ob von den einzelnen Organen Gift wirklich festgehalten resp. gar zur Ausscheidung gebracht worden ist, während fast alle bisherigen in der Literatur niedergelegten Angaben über die Vertheilung von Giften sich auf die Analyse von Organen beziehen, welche nicht entblutet worden.

Es leuchtet ein, dass solche Analysen nur einen Werth haben, falls sie sehr erhebliche Mengen des Giftes in einzelnen Organen anzeigen, während der Befund kleiner Mengen in den Organen werthlos ist, da ja diese kleinen Mengen im Blute enthalten gewesen sein können, welche in Organen wie Leber, Darm Schleimhaut und Niere sehr zahlreich enthalten sein kann. Zur Ausspülung der Organe kann man Wasser nicht gebrauchen, da es sofort Oedem hervorruft. Auch physiologische Kochsalzlösung ist unbrauchbar, wohl aber eignet sich dazu vortrefflich eine mit 2 % Rohrzucker versetzte physiologische Kochsalzlösung (Zaleski'sche Lösung). Mit dieser wurde auch von mir gearbeitet. Die Entblutung geschah 6 Stunden nach der Injection.

Sectionsbericht: Im Magen 2 lebende Bandwürmer und im Darm noch einige weitere sowie auch ein lebender Spulwurm. Der Inhalt des Magens, welcher reichliche Mengen von Speisen enthält, blutig. Der Darminhalt

nicht blutig. Magenschleimhaut ist durch das Ausspülen vollständig blass geworden, ebenso die des Darmes. Keins der Organe ausser dem Herzen, in welchem „subendocardiale“ Blutaustritte zu sehen sind, bietet Veränderung.

Folgende Organe wurden auf etwaiges Vorhandensein von injicirtem Alkaloid untersucht: Nieren, Leber, Galle, Magen- und Darmschleimhaut, Blutserum und Blutkörperchen.

Die Magen- und Darmschleimhaut wurden vorher durch Abwaschen gereinigt, dann abgeschabt und verarbeitet. Vom Blute wurde eine Theilung in der Weise hervorgeführt, dass es nach dem Defibriniren in einem schmalen hohen Cylinder sich selbst überlassen wurde. Es bildeten sich im Verlaufe von 10—15 Stunden 2 Schichten, welche an Volumen ziemlich gleich waren. Obere Schicht war hell und frei von Blutkörperchen, während die untere Schicht so gut wie nur aus Blutkörperchen bestand. Beide wurden jetzt mittelst eines Hebers von einander getrennt und auf dem Wasserbade vorsichtig zur Trockne gebracht.

Die Isolirung des Alkaloides geschah in der bekannten Art, durch Ausschütteln des in Wasser aufgenommenen alkoholischen Extracts mit Chloroform.

Nieren: Der Auszug fluorescirt, der Rückstand von der Ausschüttelung giebt Alkaloid- und auch die Pikrinsäurereaction.

Leber: wie vorher.

Blutserum: wie vorher.

Magenschleimhaut: wie vorher, Fluorescenz sehr gering.

Galle: Die Pikrinsäurereaction entsteht nicht, wohl aber die allgemeinen Alkaloidreactionen.

Darmschleimhaut: } wie vorher.
Blutkörperchen: }

Aus diesen Analysen ergibt sich, dass das Narcisin in der That an einzelnen Stellen des Organismus sich anhäuft und dass diese Anhäufung durch die Blutvertheilung nicht erklärt werden kann.

Ein Haupttheil des Giftes geht durch die Nieren in den Harn. Ein zweiter Theil findet sich natürlich noch im Nierengewebe, auch wenn dasselbe blutfrei gemacht worden ist. Es ist offenbar gerade derjenige Theil, welcher in der Ausscheidung begriffen ist. Ein weiterer Theil wurde in der Leber gefunden und dürfte da die

Ausspülung gerade dieses Organs eine ganz vollständige war, mit Sicherheit darauf bezogen werden können, dass das Alkaloid von den Leberzellen festgehalten wird. Es wäre ja denkbar, dass es schwer lösliche gallonsaure Salze bildet. Eine fünfte Portion des Giftes wurde in der Magenschleimhaut nachgewiesen und ist für uns deshalb von grossem Interesse, weil sie uns das heftige Würgen und Erbrechen verständlich macht, während durch die Darmschleimhaut, die doch viel grösser ist als die Magenschleimhaut, nur Spuren ausgeschieden wurden. In der Galle wurde ebenfalls nur äusserst wenig gefunden, entsprechend der schon längst gemachten Beobachtung, dass die Alkaloide nur in sehr geringer Menge in die Galle übergehen. Im Blute war 6 Stunden nach der Vergiftung noch Gift nachweisbar und zwar reichlich in dem Blutserum, in den Blutkörperchen war so wenig, dass wir es wohl auf das zwischen ihnen befindliche Serum beziehen können. Eine Abfangung des Giftes durch die Blutkörperchen findet also nicht statt. Die Ausscheidung aus dem Blute in den Harn geht offenbar nicht allzu leicht vor sich, sonst würde sie nach 6 Stunden bereits beendet gewesen sein. Anatomische Veränderungen macht das Gift nur im Magen, Darmcanal und im Herzen, hier aber sehr charakteristische. Die Veränderungen sind eine starke Blutüberfüllung der Magenschleimhaut, im geringen Grade auch der Darmschleimhaut, sowie Blutaustritte unter dem Endocard des Herzens. Im Magen kann sich die Blutüberfüllung steigern bis zur Entzündung und zum Austritt von Blut in das Mageninnere.

Wir dürfen daher dieses Gift im pharmacologischen Systeme in die erste grosse Gruppe nach K o b e r t einreihen. Wenn wir das Narcissin seinen Wirkungen nach mit anderen vergleichen wollen, so müssen wir sagen, dass sich die Wirkung mit keinem der brechenerregenden ganz deckt.

Pupillenerweiterung ruft das Narcissin nicht hervor.

Brechenerregender Bestandtheil des *Narcissus poeticus*.

Das alkoholische Extract der Zwiebeln besass, nachdem das Narcissin aus ihm durch Fällen mit Soda und

nachherigem Ausschütteln mit Chloroform entfernt war noch stark brechenerregende Wirkung. Dieses veranlasste mich die hinterbliebene alkaloidfreie Flüssigkeit auf das brechenerregende Princip, welches, wie es mir schien, mit der Bitterkeit in Zusammenhang stand, zu untersuchen. Die Flüssigkeit war intensiv bitter, ganz wie vor Isolirung des Narcissins.

Schon vor langer Zeit wurde die Erfahrung gemacht, dass Holzkohle begierig aus wässrigen Lösungen bittere Principien aufnimmt. Später wurde die Holzkohle durch Thierkohle mit gutem Erfolge ersetzt, die sich am besten im fein gekörnten Zustande dazu eignet.

Diese Methode der Isolirung von Bitterstoffen und ähnlichen Substanzen schlug auch ich ein und zwar mit bestem Erfolge.

Darstellung des brechenerregenden Princip.

Die recht concentrirte wässrige Lösung des Extracts wurde mit gut ausgewaschener Thierkohle bei 60—70° C. mehrere Tage hindurch digerirt. Die Flüssigkeit wurde hierdurch völlig entfärbt und entbittert; die brechenerregende Wirkung war vollständig aufgehoben.

Die abfiltrirte Thierkohle wurde nun bei gelinder Temperatur getrocknet und dann zu wiederholten Malen mit 95° Alkohol ausgekocht. Die Thierkohle gab hierbei die ganze Bitterkeit ab und war dadurch, wie es ein Thierversuch bewies, ihrer vorherigen Wirkung verlustig gegangen.

Von den alkoholischen Auszügen wurde dann im luftverdünnten Raume der Alkohol bis auf einen kleinen Theil abdestillirt und nach dem Erkalten zu dieser nun concentrirten Lösung reichlich Aether hinzugefügt. Hierbei schied sich das brechenerregende Princip in Form eines Syrups ab, der über Schwefelsäure und Aetzkalk zur Trockne gebracht wurde.

Versuche ergaben, dass die Substanz stickstoffhaltig war. Alle meine Bemühungen, den Stickstoff fortzuschaffen, blieben bis hierzu erfolglos, ich glaube aber, dass dieses, falls eine grössere Quantität Material zur Verfügung steht, entschieden gelingen muss und möchte deshalb vorläufig noch den Körper als Bitterstoff bezeichnen. Vermuthlich liegt der Stickstoff hier in Form von Amido-

verbindungen oder in Form von Eiweisskörpern vor. Eventuelles Vorhandensein des Narcissins war ausgeschlossen, da die Lösungen nicht die geringste Fluorescenz zeigten. Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs gab 1,72 %.

Eigenschaften des Bitterstoffs.

Er bildet nach dem Trocknen über Schwefelsäure gelbliche, hygroskopische, amorphe, durchsichtige Massen von glasigem Bruche, die verrieben ein gelbliches Pulver geben. Auf dem Platinblech erhitzt, ist er unter starkem Aufblähen völlig verbrennlich. Dem Geschmacke nach ist er stark und rein bitter. In Wasser ist er in jedem Verhältnisse löslich. Die Lösungen sind völlig neutral, und schmecken noch in einer Verdünnung 1:3000 bitter. Verdünnter Alkohol löst sehr reichlich, absoluter weniger. In Chloroform, Aether, Petroläther und Benzol fand ich den Bitterstoff unlöslich. Fehling'sche Kupferlösung sowie ammoniakalische Silberlösung werden in der Wärme reducirt. Eisenchlorid giebt keine Färbung. Wird eine Lösung des Bitterstoffs erwärmt, so zersetzt sie sich sehr bald unter Abscheidung eines humusartigen Körpers. Aus seinen Lösungen lässt er sich durch Tannin fällen. Bleiacetat und Bleiessig fällen ihn nicht. In wässriger Lösung giebt er mit Jodjodkalium eine Trübung, ebenso nach dem Ansäuern mit Kaliumwismuthjodid. Quecksilberjodid-Jodkalium, Kaliumkadmiumjodid, Phosphormolybdänsäure und Brombromkalium lassen keine Niederschläge entstehen. Beim Kochen mit verdünnten Säuren entsteht kein Zucker.

Wird der Körper mit Kalilauge eingedampft, vorsichtig bis zum Schmelzen erhitzt und dann die Schmelze nach dem Auflösen mit Aether ausgeschüttelt, so hinterlässt letzterer nach dem Abdunsten einen krystallinischen Rückstand, der mit Eisenchlorid sich schön violett färbt. Es hatte sich also hierbei vermuthlich ein phenolartiger Körper gebildet.

Wird eine concentrirte wässrige Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und $\frac{3}{4}$ davon im Kohlensäurestrom abdestillirt, so lässt sich aus dem Destillate ein ölartiger Körper durch Aether ausschütteln, der leider wegen seiner geringen Menge nicht charakterisirt werden konnte.

Die Kohlen-Wasserstoffbestimmung des Bitterstoffs gab 48,01 % C und 6,95 % H. Eine Formel für denselben aufzustellen, wäre, solange er nicht N frei (1,72 %) erhalten ist, verfrüht.

Physiologische Wirkung des Bitterstoffs.

Bei Fröschen ruft der Stoff keine Veränderung im Befinden hervor. So wurden einem Thiere 2 ccm. einer 1 procentigen wässrigen Lösung subcutan injicirt, ohne dass an ihm, auch nach längerem Beobachten, irgend etwas anormales zu bemerken war. Einem anderen Thiere wurden 10 Tropfen derselben Lösung auf's freigelegte Herz geträufelt, wobei auch hier keine Veränderung zu constatiren war.

Zu weiteren Versuchen dienten Katzen und ein Hund.

Versuch I. 0,5 grm. des Bitterstoffs wurden in wässriger Lösung einer Katze um 12 Uhr Mittags intravenös injicirt. Losgebunden, war das Thier nicht mehr normal, da es das Maul offen hielt und gleich darauf auch schon erbrach. Starkes Erbrechen wiederholte sich dann während eines Zeitraumes von 8 Stunden, wo das Thier beobachtet wurde, so häufig, dass es am Abend völlig kraftlos liegen blieb und dann in der Nacht verendete. Die Exeremente, die einige Mal abgeschieden wurden, waren nicht geformt.

Sectionsbericht am folgenden Tage: Magen hochgradig geröthet, und im Fundus bedeutende Blutaustritte in die Schleimhaut, an der Röthung nimmt auch die Pilorushälfte Theil, der Dünndarm von der Magenhälfte ab stark geröthet, die untere Hälfte des Dünndarms unverändert. Dickdarm fleckenweis leicht geröthet. Drüsen des Mesenteriums geröthet und etwas geschwollen. Alles Uebrige normal. Harn weder während der Vergiftung gelassen, noch bei der Section in der Blase vorgefunden.

Der II. Versuch, der ebenso wie der vorhergehende mit derselben Quantität ausgeführt wurde, hatte den Zweck, die Vertheilung des Bitterstoffs im Organismus zur Kenntniss zu bringen. Die Symptome bei der Vergiftung stimmten mit den zuerst angegebenen völlig überein. Die Entblutung und Ausspülung wurde 6 $\frac{1}{2}$ Stunden

nach der Vergiftung vorgenommen. Ueber die am anderen Tage ausgeführte Section war Folgendes zu vermerken: Im Dünndarm reichliche Mengen dünner gelblich gefärbter Massen. Im Herzen unter dem Endocard linkerseits mehrere Blutaustritte, rechts nichts.

Nach der Section wurde versucht, den Bitterstoff in den einzelnen Organen aufzufinden. Die Magen- und Darmschleimhaut wurde zu diesem Zweck ganz ebenso wie beim Narcissin zuerst abgewaschen und dann abgeschabt. Die Trennung des Blutserums von den Blutkörperchen geschah auch wie beim Versuche mit dem Narcissin.

Zur Isolirung des Bitterstoffs wurden die zerkleinerten Organe mit starkem Alkohol extrahirt, dieser bei möglichst niedriger Temperatur abgedampft und hierauf der hinterbliebene Rückstand mit Wasser aufgenommen. Der weitere Nachweis des Bitterstoffes konnte nur durch den Geschmack geschehen, da andere Reactionen fehlten.

Deutlich bitter waren die Auszüge der Leber, der Nieren und des Blutserums, schwach bitter die Auszüge der Darm- und Magenschleimhaut, während die Auszüge des Dickdarms, der Blutkörperchen und der Milz gar keine Bitterkeit besaßen. Hieraus könnte ich auf die Anwesenheit des Bitterstoffes schliessen, so lange aber charakteristische Reactionen für den Bitterstoff mangeln, möchte ich noch keine eigentlichen Schlussfolgerungen über die Vertheilung des Giftes im Organismus ziehen. Anatomische Veränderungen treten beim Bitterstoff unter dem Endocard der linken Kammer im Magen und Darm auf. An den letztgenannten 2 Stellen dürfte sich in der chemischen Ausscheidung an dieser Stelle ihre Erklärung finden, während wir für das Auftreten im Endocard keine Erklärung haben. Ob das Erbrechen und der Durchfall primären Ursprungs sind, d. h. auf Reizung der die Bewegung der Magen und Darm vermittelnden Nerven beruht, oder ob nur secundär bei der Ausscheidung und Anhäufung in der Magen- und Darmschleimhaut die hier belegenen Nervencentra gereizt werden, kann nur durch einen besonderen Versuch entschieden werden, indem man im Wärmekasten unter allen Cautelen die Bauchhöhle eröffnet.

Versuch III. Bei einem Hunde von 3700 gramm wurde durch vorherige Curarisirung der Bauch geöffnet und Magen und Darm im Wärmekasten beobachtet. Da das

Thier nüchtern war, lagen Magen und Därme ganz still, nachdem dieses 10 Minuten beobachtet war, wurde allmählig 0,1 grm. der Substanz in die Jugularvene eingespritzt und weiter beobachtet (natürlich bei künstlicher Respiration) es änderte sich jedoch eine Stunde und 10 Minuten lang gar nichts, d. h. es trat weder Bewegung noch Entzündungserscheinung ein. Alsdann kam es zu sehr regelmässigen rhythmisch ablaufenden Darmbewegungen, die dem von Ramm¹⁾ beobachteten ungefähr gleich waren. Es wurde jetzt noch 0,03 injicirt und noch $\frac{3}{4}$ Stunden beobachtet. Auch jetzt blieb heftige Magendarmbewegung aus. Dass jedoch die Fähigkeit zu solchen Bewegungen nicht erloschen war, wurde dadurch bewiesen, dass beim Aussetzen der künstlichen Athmung in Folge von Kohlensäure-Anhäufung im Blut heftige Peristaltik des Magens und der Därme eintrat.

Somit scheint mir bewiesen, dass unser Bittermittel nur in Folge seiner nach längerer Zeit auftretenden Anhäufung in der Magen- und Darmwandung Erbrechen und Darmbewegung veranlasst und dass eine primäre Reizung der die genannten Organe bewegenden Nerven nicht stattfindet.

Kohlenhydrat aus *Narcissus poeticus*.

Zur Darstellung des Kohlenhydrates diente das mit Alkohol extrahirte Zwiebelpulver. Die Darstellungsweise war ganz dieselbe wie bei *Leucojum vernum*. Auch schon durch kaltes Wasser liess sich das Kohlenhydrat aus den Zwiebeln extrahiren.

Da mir ein grosser Theil des Kohlenhydrates bei der Reinigung verunglückte, so war es mir nur möglich, mit einer kleinen Quantität, welche ausserdem noch c. 10% anorganische Bestandtheile beim Verbrennen hinterliess, meine Beobachtungen anzustellen. Beim Abschlusse dieser Arbeit konnte ich mir dann noch eine kleine Menge der Substanz isoliren, die leider auch aschenhaltig war. Falls es mir möglich sein wird, diese zur Genüge zu reinigen, so hoffe ich auf diesen Gegenstand noch zu-

1) K o b e r t, Historische Studien an d. pharmakol. Inst. zu Dorpat. Halle a. S. 1890. p. 60.

rückzukommen. Das Kohlenhydrat bildet ein blendend weisses aus rundlichen Körnern bestehendes Pulver. In kaltem Wasser löst es sich, beim Kochen bildet es keinen Kleister. Durch Jod wird es gebläut. Den polarisirten Lichtstrahl dreht es nach rechts. Fehling'sche Cu-Lösung wird nicht reducirt. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entstehen geringe Mengen Furfurol. Durch Barythydrat wird es gefällt. Die hierbei entstehende Verbindung wird durch Kohlensäure zerlegt. Bleiessig fällt es nicht. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne Schwärzung auf. Durch Säure wird das Kohlenhydrat invertirt, der entstandene Zucker reducirt in der Wärme Fehling'sche Kupferlösung und ist ebenfalls rechtsdrehend, er ist gährungsfähig und giebt eine Phenylhydrazinverbindung.

Das Kohlenhydrat wie auch der Zucker geben mit Phenol, Thymol und anderen aromatischen Alkoholen und concentrirter Schwefelsäure Rothfärbung. Wenn gleich die angegebenen Eigenschaften des Kohlenhydrates im Allgemeinen der Stärke entsprechen, so unterscheidet es sich doch von dieser in auffallender Weise durch die Löslichkeit in Wasser.

Untersuchung von *Narcissus poeticus* zu verschiedenen Jahreszeiten und Bedingungen.

Wie zu Eingangs erwähnt, soll nach Gerrard in *Narcissus Pseudo-Narcissus* ein Alkaloid vorliegen, das zu gewissen Jahreszeiten in seinen Wirkungen differirt. In wie weit dieses bei *Narcissus poeticus* der Fall ist, soll aus Folgendem erschen werden.

Mitte October vorigen Jahres bezog ich von der schon mehrmals genannten Firma Otto Mann eine Sendung *Narcissus poeticus*-Zwiebeln. Die Zwiebeln waren verhältnissmässig gross und sahen sehr sauber aus, da sie von anhängender Erde völlig befreit waren. Wie ich später erfuhr, waren sie bereits im Juli dem Boden entnommen und hatten so trocken bis zur Versendung gelegen.

Bei der Voruntersuchung dieser Zwiebeln ging ich ganz ebenso wie bei *Leucojum vernalis* vor. Das Resultat war, dass ich dabei ein Alkaloid auffand, das sich

durch Chloroform aus alkalischer Lösung ausschütteln und durch Soda fällen liess. Neben dem Alkaloide fand ich noch ein in verdünntem Alkohol lösliches Kohlenhydrat. Bei der Darstellung des Alkaloides aus einer grösseren Menge Zwiebeln verfuhr ich genau nach der bei *Lencojum vernum* angegebenen Methode. Die Ausbeute war sehr gering, ich erhielt im Ganzen nur 0,5 grm.

Nach Entfernung des Alkaloides wirkte der Auszug noch stark brechennerregend und schmeckte intensiv bitter. Später stellte ich aus ihm noch den früher besprochenen Bitterstoff dar. Aus den Rückständen der Zwiebeln gewann ich eine geringe Menge des Kohlenhydrates. Es genügte 0,5 grm. des Alkaloids nicht, um es näher zu studiren, ich musste mir daher eine grössere Quantität von Zwiebeln kommen lassen, um es in entsprechend grösserer Menge zu gewinnen. Dieses geschah Mitte December vorigen Jahres. Die erhaltenen Zwiebeln waren erst bei der Bestellung dem Boden entnommen, ihnen fehlte das trockene Aeussere und das saubere Aussehen.

100 Stück dieser Sendung wurden im Treibhause des botanischen Gartens verpflanzt, um die Zwiebeln während der Vegetationsperiode einer Untersuchung unterwerfen zu können. Der Rest, gegen 1000 Stück, wurde, wie bereits im Laufe dieser Arbeit erwähnt, verarbeitet. Er bildete also das Material zur Isolirung des brechennerregenden Principes und des Narcissins. Letzteres war aber zu meinem Erstaunen mit dem vorigen Alkaloide, welches ich aus der Mitte October bezogenen Zwiebeln isolirt hatte, nicht identisch.

Dieses bekräftigte meinen schon früher gefassten Entschluss, Zwiebeln aus verschiedenen Jahreszeiten zu untersuchen. Zuerst untersuchte ich die von der December-Sendung verpflanzten Zwiebeln. Dieses war im Mai, nach dem Verblühen der Pflanze. Aus den Zwiebeln wie auch aus den Blüthen erhielt ich Narcissin, nicht aber das Alkaloid, welches ich aus der October-Sendung erhalten hatte.

Anfang August, wo die Blätter bereits abgestorben waren, bekam ich aus den Zwiebeln ebenfalls Narcissin, ebenso Mitte September und auch Mitte October. Die Zwiebeln vom August, September und October bezog ich aus der hiesigen Gärtnerei J. Daugull. Sie wurden, gleich nachdem sie der Erde entnommen waren, getrocknet und verarbeitet.

Um das früher bezeichnete von Narcissin in seinen Eigenschaften abweichende Alkaloid zu erhalten, bezog ich aufs Neue Mitte November dieses Jahres eine Quantität Zwiebeln, die nach den Angaben des Handelshauses unter denselben Bedingungen, wie die vorigjährigen vom October, aufbewahrt waren.

Das hierbei erhaltene Resultat entsprach jedoch nicht meinen Erwartungen, da ich hier wiederum Narcissin, soweit ich es mit einer kleinen Menge chemisch nachweisen konnte, erhielt. Zur Erklärung dieses Umstandes glaube ich die Thatsache angeben zu müssen, dass die zuletzt in diesem November verarbeiteten Zwiebeln im Vergleich zu den vorigjährigen fast um die Hälfte kleiner waren. Es ist möglich, dass diese Zwiebeln jünger waren und dass sie ausserdem vielleicht doch nicht so lange wie die vom vorigen Jahre trocken gelegen hatten und dass dadurch die Awesenheit des vom Narcissin verschiedenen Alkaloides erklärt werden kann.

Die Eigenschaften des Alkaloids aus der October-Sendung, welches sich vom Narcissin wesentlich unterscheidet, kann ich wegen der geringen mir zu Gebote stehenden Menge nur ganz oberflächlich angeben.

Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es zu Garben und Büscheln vereinigte Nadeln. Durch Alkalien gefällt, ein lockeres Krystallmehl, welches aus winzigen Nadeln besteht. In Alkohol ist es recht leicht löslich. Schwer löslich in Chloroform und Aether. In Benzol und Petrolaether ist es unlöslich. Dem Geschmacke nach ist es intensiv bitter. Die Bitterkeit ist ebenso stark wie die der frischen Narcissenzwiebeln. Vanadinschwefelsäure färbt es rothbraun, allmählig erblasst die Färbung. Mit Fröhde's Reagens wird es braungrün, allmählich vom Rande aus blau werdend. Furfurolschwefelsäure färbt es beim Erwärmen chokoladenbraun.

Die Eigenschaften, wie Leichtlöslichkeit in Alkohol, intensive Bitterkeit und Krystallform, genügen schon, um zu beweisen, dass die beiden aufgefundenen Narcissenalkaloide nicht identisch sind. Bestätigt wird dieses auch noch durch folgenden physiologischen Versuch: 0,34 grm. Substanz wurden in einige ccm. schwefelsäurehaltigen Wassers gelöst und um 4 Uhr 45 Min. einer Katze von 3500 grm. Körpergewicht intravenös injicirt. Bis 7 Uhr

30 Min. Abends wurde das Thier beobachtet. Während dieser Zeit erschien es bis auf eine gewisse Unruhe normal. Am anderen Morgen um 7 Uhr fand man das Thier verendet. Der Tod war wahrscheinlich ganz vor kurzem eingetreten, da das Thier noch ein wenig warm war.

Sectionsbericht: Harnblase leer, Darm auffallend blass, nicht im geringsten entzündet. Nieren ohne besondere Veränderung, Herz enthält in der linken Kammer unter dem endocardialen Ueberzug zahlreiche Blutaustritte. Auffallend schlaff oder auffallend zusammengezogen ist das Herz nicht. Lunge ohne Veränderung.

Ueberlegen wir uns, wohin das Gift nach diesem Versuch zu rechnen ist, so müssen wir die Vermuthung aussprechen, dass es ein Herzgift ist, denn auch bei der Vergiftung mit Digitalin, Helleborein, Adonidin, Scillain, Strophantin etc. etc. findet sich häufig als einzige Veränderung der obige Befund von Blutaustritten im linken Ventrikel. Für eine muscarinartige Wirkung spricht der obige Befund nicht, weil bei diesen Giften ausser der Veränderung im Herzen stets auch blutige Röthung, ja Entzündung der Darmschleimhaut gefunden wurden. Alles in Allem dürfte unser Versuch wohl dafür sprechen, dass die Substanz scillain-artig wirkt. Scillain wird im Harn nicht wieder gefunden, wie denn überhaupt die sämtlichen Stoffe der Digitalisgruppe im Organismus zu verschwinden scheinen. Dieses war auch hier der Fall, da sich die Substanz im Harn nicht auffinden liess.

Wenn aus diesem einen Versuche ein Schluss gezogen werden kann, so hätte die Ansicht Husemann's dass im *Narcissus poeticus* ein Herzgift sich vorfindet, hierdurch Bestätigung gefunden.

Schluss.

Obgleich man gegenwärtig allgemein zur Annahme geneigt ist, dass die der Scilla verwandten Amaryllideen ebenfalls wie die Scilla Herzgifte enthalten, so kann diese, was die Bestandtheile des *Leucojum vernum* und des *Narcissus poeticus* betrifft, so weit dieselben isolirt worden sind, auf sie nicht angewandt werden.

Diesem Umstande zufolge, muss zur Zeit ein Vergleich zwischen der Scilla und den von mir untersuchten

Amaryllideen als verfrüht angesehen werden. Auch das in der Scilla vorhandene Sinistrin ist mit den Kohlenhydraten aus *Leucojum vernal* und *Narcissus poeticus* nicht identisch. Von einem Vergleich der von mir isolierten Körper mit dem Imperialin aus *Frittilaria imperialis*¹⁾, Amaryllin aus *Amaryllis Formosissima*²⁾, Bellamarin aus *Amaryllis Belladonna*³⁾ und Tulipin aus *Tulipa Gesneriana*⁴⁾ muss ebenfalls abgesehen werden, da diese auch, soweit sie bekannt sind, Herzgifte darstellen.

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21. pag. 3234. 1888.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 24. pag. 1498. 1891.

3) ebendasselbst.

4) Fract. 25. 243. 1880.

Thesen.

1. Nach den bis jetzt bekannten Methoden ist ein Glykosid aus *Narcissus poeticus* nicht isolirbar.
2. Der officinelle Liquor alumini acetici wird durch Einhaltung der normalen Acidität bei Benutzung alkalifreien Materials vor Selbstzersetzung geschützt.
3. Der Nachweis von kleinen Mengen fremden Fettes im Butterfett ist analytisch zur Zeit nicht zu begründen.
4. Bei genauen Fettbestimmungen der Milch ist Petroläther dem Aether vorzuziehen.
5. Als Basis für die Herstellung von Normallösungen ist Kaliumdichromat der Oxalsäure und dem Natriumcarbonat vorzuziehen.
6. Bei der Herstellung von Extracten sollte das Eindampfen der Pflanzenauszüge nur im Vacuum geschehen.